DANIELA POPOVICI GEORGE LOLOIU CORNELIA CERCASOV

MECANISME DE REACȚIE

Lucrări practice

Editura Universității din București

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DANIELA POPOVICI GEORGE LOLOIU CORNELIA CERCASOV

MECANISME DE REACȚIE

Lucrări practice

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2001

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenți științifici: Prof. dr. Adalgiza Ciobanu
Prof. dr. Ion Baciu

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREȘTI
COTA IV 517067
911/01

B.C.U. Bucuresti
C20017475

© Editura Universității București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale
POPOVICI, DANIELE
Mecanisme de reacție/ Daniela Popovici - București: Editura Universității din București, 2001
168 p.
Bibliogr.
ISBN 973-575-572-6

544.43:547

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUVÂNT ÎNAINTE

Prezentul caiet de lucrări practice se adresează studenților Facultății de Chimie şi are drept scop lărgirea orizontului viitorilor specialişti (absolvenți), prezentând unele probleme ale Chimiei Organice şi sub alt aspect decât cel expus în cursul de Chimie Organică.

Lucrarea este compusă din trei părți. In prima parte (cap.1-4) sunt prezentate etapele unei sinteze în laborator: documentare, noțiuni de protecția muncii, înregistrarea rezultatelor experimentale, trusa de lucru.

Partea a doua (cap.5-10) cuprinde o serie de sinteze simple, grupate pe tipuri de reacții. Prezentarea didactică stimulează gândirea studenților cu ajutorul unor probleme teoretice şi practice inserate în text, care ajută la fixarea şi controlul cunoştințelor.

Studiul primelor două părți este indispensabil realizării corecte a grupului de sinteze propuse în ultima parte a lucrării.

Lucrarea cuprinde şi câteva succesiuni de reacții (cap.11), destinate în special studenților din anii terminali, în vederea obținerii unor produşi în mai multe etape.

Sintezele prezentate permit studenților să realizeze lucrări practice care ilustrează cursul de **Mecanisme de reacție**.

După terminarea lucrului, studenții trebuie să-şi analizeze rezultatele, precum şi metodele utilizate, pentru a putea formula concluzii teoretice şi practice. De asemenea, pe baza unei documentări ştiințifice ei pot propune unele modificări utile ale procedeelor prezentate.

Sperăm ca acest caiet de lucrări să consituie o imagine atrctivă asupra unei discipline în plină dezvoltare, contribuind astfel la apropierea studenților de Chimia Organică.

Autorii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

1.	**PROTECȚIA MUNCII**	5
2.	**INREGISTRAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE**	21
3.	**INSTALAȚII UZUALE**	23
4.	**DOCUMENTAREA ÎN CHIMIA ORGANICĂ**	26
5.	**SUBSTITUȚIA**	35
5.1	**SUBSTITUȚIA ELECTROFILĂ AROMATICĂ**	35
5.1.1	Sinteza *p*-cloronitrobenzenului	35
5.1.2	Sinteza *m*-nitrobenzoatului de metil	37
5.1.3	Sinteza acidului 2,5-dimetilbenzensulfonic	38
5.1.4	Sinteza *p*-bromoacetanilidei	40
5.1.5	Sinteza clorotrifenilmetanului	41
5.1.6	Sinteza 4,4'-di-*terț*-butildifenilului	42
5.1.7	Sinteza 4,4'-di-*terț*-butilbenzenului	44
5.1.8	Ciclizarea chalconei	46
5.1.9	Sinteza benzofenonei	46
5.1.10	Sinteza 1-fenilazobenzenului	49
5.2	**SUBSTITUȚIA ELECTROFILĂ ALIFATICĂ**	50
5.2.1	Decarboxilarea acidului 2-ciclohexenilmalonic	50
5.2.2	Sinteza diazoaminobenzenului	51
5.3	**SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ LA ATOMUL DE CARBON HIBRIDIZAT *sp*^{3}**	53
5.3.1	Sinteza clorurii de *terț*-butil	53
5.3.2	Sinteza 1-bromobutanului	54
5.3.3	Sinteza bromurii de alil	56
5.3.4	Sinteza alil-etil-eterului	57
5.3.5	Sinteza alil-fenil-eterului	58
5.3.6	Reacția 1-pentanolului și 2-metil-2-butanolului cu acidul clorhidric	59
5.3.7	Solvoliza clorurii de *terț*-butil	61
5.3.8	Izomerizarea β-pentaacetil-D-glucopiranozei	64
5.3.9	Hidroliza acidă a amidonului	65
5.4	**SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ LA ATOMUL DE CARBON HIBRIDIZAT *sp*^{2}**	69
5.4.1	Sinteza benzoatului de metil	69
5.4.2	Sinteza propionatului de fenil	70
5.4.3	Esterificarea unui alcool necunoscut	71
5.4.4	Saponificarea *m*-nitrobenzatului de metil	73
5.4.5	Sinteza acidului ciclohexenilmalonic	75
5.4.6	Sinteza *p*-bromoanilinei	76
5.5	**SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ AROMATICĂ**	78
5.5.1	Sinteza 2,4-dinitroanilinei	78
5.5.2	Sinteza 2,4-dinitrofenilhidrazinei	79
5.5.3	Sinteza 2,4-dinitrodifenilaminei	81
5.6	**SUBSTITUȚIA RADICALICĂ**	83
5.6.1	Clorurarea 1-clorobutanului	83
5.6.2	Sinteza dihidroxidinaftolilor	84
5.6.3	Sinteza radicalului liber trifenilmetil	86

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.	**REACȚII DE ADIȚIE**	87
6.1	**ADIȚII LA LEGĂTURA C=C**	87
6.1.1	Sinteza 1,2-dibromociclohexanului	87
6.1.2	Reacția alchenelor cu perbromura bromhidratului de piridiniu	88
6.1.3	Reacția alchenelor cu acidul hipobromos	90
6.1.4	Adiția carbenelor la legătura dublă C=C	91
6.1.5	Sinteza *cis*-1,2-ciclohexandiolului	93
6.1.6	Sinteza *trans*-1,2-ciclohexandiolului	95
6.1.7	Sinteza *trans*-1,2-ciclohexandioldiacetatului	97
6.2	**ADIȚII LA LEGĂTURA C=O**	99
6.2.1	Reducerea ciclohexanonei cu borohidrură de sodiu	99
6.2.2	Sinteza dibenzilului (reducerea Clemmensen)	100
6.2.3	Determinarea constantei de echilibru a reacției de adiție a bisulfitului de sodiu la compuşi carbonilici	102
6.2.4	Sinteza 6,6-difenilfulvenei	103
6.2.5	Sinteza 5,5-difenilhidantoinei	104
6.2.6	Sinteza benzoinei	106
6.2.7	Sinteza benzalacetofenonei (chalconei)	108
6.2.8	Sinteza β-anilino-β-fenilpropiofenonei	110
6.2.9	Sinteza dibenzalacetonei (condensare aldolică)	110
6.2.10	Sinteza ciclohexanonoximei	112
6.2.11	Sinteza benzofenonoximei	113
6.2.12	Sinteza benzilului	114
7.	**REACȚII DE ELIMINARE**	116
7.1	Sinteza ciclohexenei	116
7.2	Sinteza 2-ciclohexenilmalonatului de etil	118
7.3	Sinteza (*E*)-stilbenului	120
8.	**REACȚII DE TRANSPOZIȚIE**	123
8.1	Sinteza acidului benzilic	123
8.2	Sinteza ε-caprolactamei	124
8.3	Sinteza N-fenilbenzamidei	125
8.4	Sinteza acidului antranilic (degradare Hoffman)	126
8.5	Sinteza *p*-hidroxipropiofenonei (transpoziția Fries)	127
8.6	Sinteza *p*-aminoazobenzenului	129
9.	**REACȚII ELECTROCICLICE**	131
9.1	Sinteza anhidridei acidului biciclo[2,2,1]-5,6-heptendicarboxilic	131
9.2	Cicloadiția anhidridei maleice la difenilfulvenă	133
9.3	Transpoziția Claisen a alilfenileterului	134
10.	**COMPLECŞI MOLECULARI**	136
10.1	Sinteza complecşilor de incluziune ai acidului dezoxicolic	136
10.2	Sinteza complecşilor de incluziune ai tioureei	137
11.	**ANEXE**	139
	Succesiuni de lucrări practice	139
	Constante fizice	142
	Spectre IR şi RMN	147
12.	**BIBLIOGRAFIE**	165

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. PROTECȚIA MUNCII

Lucrul în laborator şi în special într-un laborator de chimie organică implică montarea unei aparaturi complexe sau executarea unor operații delicate, manipularea unor produse care pot fi toxice, inflamabile sau explozive.

Executarea lucrărilor de laborator poate fi sursa unor accidente sau intoxicații grave ale căror efecte pot fi imediate: intoxicații şi alergii ca efect al toxicității substanțelor chimice, incendii, explozii, arsuri chimice, efecte cancerigene, apariția unor boli profesionale etc.

Accidentele posibile în laboratoare pot fi grupate în următoarele categorii:

a) accidente chimice;
b) accidente termice;
c) accidente de natură mecanică;
d) accidente de natură electrică;
e) accidente prin aprindere

a) Accidente chimice ca arsuri chimice, intoxicații şi sufocări, pot avea loc la fiecare lucrare de laborator dacă nu se respectă măsurile de protecția muncii.

Arsurile chimice rezultă din contactul cu substanțele chimice caustice cum sunt: bazele concentrate, acizii concentrați, bromul etc.

Intoxicațiile se produc datorită pătrunderii în organism a unei substanțe toxice peste limita normală admisă, provocând dereglări metabolice şi apariția unor leziuni interne.

Intoxicațiile, după modul în care se produc, pot fi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

– *intoxicații acute,* se produc datorită pătrunderii unei substanțe toxice în organism, într-un interval scurt de timp şi într-o cantitate ce depăşeşte limita admisă;

– *intoxicații cronice,* se produc în urma pătrunderii treptate a substanței toxice în organism, în cantități mici, care se acumulează într-un timp îndelungat. Substanțele toxice pătrund în organism pe trei căi: prin aparatul respirator (pătrunderea substanțelor toxice sub formă de gaze, vapori, fum etc.), prin tubul digestiv (odată cu alimentele sau cu apa) şi prin piele unde, substanțe ca hidrocarburile, sulfura de carbon, tetraetilplumbul, alcoolul metilic, mercurul etc., difuzează, ajung în sânge şi apoi trec în întreg organismul.

b) Accidentele termice ca arsurile sau opăririle, rezultă prin contactul cu corpuri fierbinți sau în urma aprinderii unor substanțe inflamabile.

c) Accidentele de natură mecanică pot avea loc datorită zgârieturilor, înțepăturilor, zdrobirilor şi strivirilor. Aceste accidente provin prin utilizarea sau prelucrarea greşită a sticlăriei de laborator, din manevrarea greşită a aparatelor, a buteliilor, în urma exploziilor etc.

d) Accidente de natură electrică. In laboratoarele de chimie se utilizează curentul electric cu tensiune de 220 volți. Manipularea incorectă a aparatelor şi utilajelor electrice ce folosesc acestă tensiune prezintă pericolul electrocutării. Accidente frecvente apar la atingerea sursei de tensiune cu o mână şi a robinetului de gaz sau de apă cu cealaltă mână. Accidentul poate fi grav dacă accidentatul are încălțămintea umedă. De asemenea, se pot produce accidente datorită montării defectuoase a aparatelor electrice care nu au legătură cu pământul, a prizelor defecte, a cordoanelor insuficient izolate etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

e) Accidentele prin aprindere pot apare pe de o parte datorită inflamabilității şi volatilității ridicate a multor compuşi organici, iar pe de altă parte datorită lucrului cu flacăra de gaz şi cu aparatură încălzită. Pericolul de incendiu este la fel de mare indiferent dacă sursa de aprindere este flacăra unui bec de gaz puternic sau o flacără milimetrică (de exemplu, flacăra de veghe a unui boiler).

Riscurile inerente din laborator trebuie să fie micşorate prin respectarea normelor de protecție a muncii.

Prevenirea accidentelor în laborator se bazează pe:

1.1 **Comportarea corectă** în laboratorul în care se lucrează şi respectarea protecției personale;

1.2 **Manipularea corectă** a substanțelor chimice (cunoaşterea toxicității, etichetarea şi depozitarea corectă a produselor chimice);

1.3 **Cunoaşterea operațiilor** care urmează a fi efectuate ca şi a **aparaturii de laborator**.

1.1 Comportarea în laborator

Pentru prevenirea accidentelor se pot lua o serie de măsuri generale de protecție, de asigurare a primului ajutor precum şi măsuri de prevenire a incendiilor.

1.1.1 Protecția personală

a) Protecția corpului

Protecția corpului se asigură cu ajutorul unui echipament adecvat, din care fac parte: halatul, şorțul de protecție, mănuşile de protecție, ochelarii, măştile de gaze, paravanele de protecție contra exploziilor etc.

Purtarea halatului este obligatorie pentru orice persoană care lucrează în laborator. Se recomandă să nu se lucreze singur în laborator ***şi este interzis*** să se fumeze, să se mănânce şi să se bea în laborator.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Protecția ochilor

La efectuarea unor operații periculoase în laborator este necesară purtarea ochelarilor de protecție. Se recomandă să nu se privească direct în interiorul unui vas ce conține un amestec de reacție şi să nu se îndrepte eprubeta sau vasul de reacție spre persoanele din imediata apropiere.

Măsurarea acizilor, a substanțelor corozive nu se face la nivelul ochilor ci pe masa de laborator.

1.1.2 Primul ajutor în caz de:

a) Accidentare a ochilor

In cazul rănirii ochilor, de primă importanță este promptitudinea în acordarea primului ajutor, care constă în spălarea cu apă timp de cel puțin 15 minute. *Imediat este necesară consultarea medicului.*

b) Arsuri chimice şi arsuri termice

In cazul arsurilor chimice de toate tipurile, se spală porțiunea arsă cu multă apă apoi se neutralizează cu o soluție 2% de bicarbonat de sodiu în cazul arsurilor provocate de acizi, şi cu o soluție 4% de acid boric sau cu soluție 2% de acid acetic la arsurile provocate de bazele tari. In cazul arsurilor cu acid bromhidric sau brom, se tamponează porțiunea respectivă cu o soluție 2% de tiosulfat de sodiu

Pentru arsurile termice, produse pe o suprafață mică şi fără profunzime, se recomandă ungerea porțiunii cu o soluție concentrată de tanin, aceasta făcând să dispară durerea şi împiedicând formarea băşicilor. Când arsurile s-au produs pe o suprafață mare şi sunt în profunzime nu se întrebuințează taninul, ci se îndepărtează din rană eventualele substanțe toxice sau corozive prin spălare, apoi se va cere ajutorul medicului.

In cazul arsurilor provocate de căldură, dacă acestea sunt de gradul I (roşeața pielii) se pune pe porțiunea de piele arsă un tampon de vată îmbibată cu spirt medicinal sau cu alcool etilic 96%.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In cazul arsurilor de gradul II, ce se prezintă sub forma unor băşici, se pune pe locul respectiv un tampon de vată îmbibată cu alcool, cu o soluție 3-5% de permanganat de potasiu sau cu o soluție 5% de tanin, proaspăt preparată.

La arsurile de gradul III (distrugerea țesuturilor) se acoperă rana cu un pansament steril şi se anunță medicul.

c) Intoxicații

Majoritatea reactivilor organici sunt toxici, din care cauză este necesară cunoaşterea simptomelor induse de ei (tabelul 1).

Tabelul 1

Substanțe toxice şi simptomele pe care le produc

Acizi, alcalii	- ard, corodează țesuturile cu care vin în contact, pot perfora peretele intestinal sau stomacul;
Etanolul	- acționează ca agent depresiv asupra sistemului nervos central;
Cianurile alcaline	- chiar la doze mici, victima îsi pierde cunoştința iar moartea survine rapid ca urmare a paraliziei respiratorii; pot fi ingerate, inhalate, sau absorbite prin piele.
Monoxidul de carbon	- prin combinarea cu oxihemoglobina, cauzează moartea prin asfixie.
Hidrogenul sulfurat	- gaz toxic, imflamabil, cu miros de ouă stricate, perceptibil la o concentrație de 0,002 mg/L aer; produce leşin, comă şi moarte în câteva secunde, după 1-2 respirații. In concentrații mici determină iritarea membranei mucoaselor, dureri de cap, grețuri, oboseală.
Plumbul	- intoxicația acută produce anorexie, stare de vomă, convulsii, leziuni cerebrale ireversibile; intoxicațiile cronice produc anemii, pierderi ponderale;
Mercurul	- este periculos datorită volatilității şi absorbției rapide în tractul respirator, piele, tractul stomacal. Intoxicarea acută (cu metal şi sărurile sale) determină corodări ale pielii, mucoasei, grețuri severe, dureri abdominale, hemoragii, lezări ale rinichilor şi moartea în cca.10 zile; intoxicarea cronică produce inflamarea gurii, salivarea excesivă, pierderea dinților, leziuni ale rinichilor, spasme, depresii, modificări de comportament, iritabilitate. Antidot: dimercaprol (BAL)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metanolul	- are efect specific degenerativ asupra nervului optic care duce la orbire şi apoi la moarte (datorită formaldehidei care se formează în organism prin metabolizarea metanolului);
Fenilhidrazina	- produce hemoliza eritrocitelor
Azotatul de argint	- iritant în contact cu pielea sau mucoasele; ingerarea poate produce gastroenterite şi eventual moartea.

Dacă se poate determina tipul otrăvii înghiţite este necesar să se ştie dacă se poate induce vomitarea sau nu. In tabelul 2 sunt prezentate otrăvurile pentru care este interzisă inducerea stării de vomă deoarece ar avea ca rezultat trecerea substanţelor înapoi în ţesutul afectat.

In acest caz se administrează lichide pentru diluarea substanţei toxice: apă, lapte etc.

Tabelul 2

Agenţii toxici pentru care este interzisă inducerea stării de vomă

Agent toxic	Prim ajutor
Amoniacul	argila (CaO), oţet sau zeamă de fructe ca şi apă sau lapte;
Benzenul	oţet, zeamă de fructe, lapte, apă
NaOCl	eter de petrol
Fenoli	ulei de pin
Detergenţi	carbonat de sodiu
Gazolină	stricnină
Kerosen	carbonat de sodiu

In tabelul 3 sunt prezentate substanţele toxice pentru care este necesară folosirea vomitivelor.

Tabelul 3

Substanţe pentru care este recomandată inducerea stării de vomă

Alcool etilic	Camfor
Alcool metilic	Formaldehidă
Antigel (etilenglicol)	Borax

d) Răniri mecanice

Cel mai frecvent accident de laborator este rănirea mâinilor datorită manipulării necorespunzătoare a veselei de sticlă. O astfel de rană se tratează

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în mod uzual prin dezinfectare cu alcool, rivanol etc. Dacă tăietura este adâncă şi conține fragmente de sticlă este necesară consultarea medicului.

1.1.3 Prevenirea incendiilor

a. Se utilizează flacăra directă numai când este absolut necesar; înainte de aprindere se verfică dacă nu există materiale inflamabile în vecinătate.
b. Este necesar să se cunoască modul de utilizare al extinctoarelor:

- pentru lemn, hârtie, textile aprinse se poate utiliza orice fel de extinctor;

- în cazul uleiurilor sau altor grăsimi aprinse se evită stingerea cu apă deoarece astfel se extinde incendiul;

- în cazul incendiilor la instalațiile electrice se folosesc extinctoare cu CO_2;

- pentru metale active şi hidruri metalice se folosesc extinctoarele chimice sau nisip.

Pentru stingerea focului, în prima fază se udă suprafața vecină incendiului pentru prevenirea extinderii lui, apoi se acționează la baza focului.

Dacă a luat foc îmbrăcămintea, victima nu trebuie să fugă. Ea va fi învelită într-o pătură de incendiu sau o haină şi imobilizată la pământ.

1.2 Manipularea substanțelor chimice

1.2.1 Precauții generale

a. Dacă nu se ştie cu exactitate că un anumit produs este inofensiv, acesta trebuie apreciat ca fiind periculos datorită toxicității, inflamabilității sau reactivitătii sale;
b. ***Nu se inhalează*** vaporii solvenților organici al căror indice de toxicitate prin inhalare este mare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c. ***Nu se gustă*** un produs chimic şi se evită contactul acestuia cu ochii şi pielea deoarece unele substanţe determină iritări cutanate, provoacă arsuri sau sunt absorbite rapid de piele.

d. ***Nu se trage în pipetă cu gura,*** ci se foloseşte o pară de cauciuc sau o pipetă automată;

e. ***Spălarea mâinilor cu apă şi săpun*** după manipularea substanţelor chimice, înainte de a părăsi laboratorul ;

f. ***Folosirea nişei*** pentru manipularea substanţelor toxice sau a produşilor care pot afecta sistemul respirator.

1.2.2 Substanţe cu risc de explozie

Anumite substanţe (sau amestecuri de substanţe) pot exploda datorită sensibilităţii faţă de căldură, frecare, lumină, oxidanţi sau reducători. De exemplu:

- acetilenele, acetilurile metalelor grele, poliacetilenele;
- săruri de diazoniu solide şi compuşi diazoici;
- nitraţi ai poliolilor (trinitratul de glicerină);
- polinitroderivaţi (trinitrofenol şi sărurile sale cu metale grele, nitrobenzen, trinitrotoluen);
- peroxizi organici;
- triclorura, tribromura şi triiodura de azot;

De asemenea, compuşii uşor oxidabili ca alcoolii, glicolii, zaharurile, celuloza ca şi pulberile metalice, fosforul şi sulful pot reacţiona violent la amestecare cu următorii oxidanţi: $HClO_4$, cloraţi şi percloraţi; cromaţi şi dicromaţi, CrO_3; HNO_3 şi NH_4NO_3; permanganaţi;

In tabelul 4 sunt prezentate incompatibilităţile anumitor substanţe cu posibil risc de explozie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 4

Incompatibilități ale unor substanțe

Substanța	Incompatibilitate cu:
Acetilena	Cl_2, Br_2, F_2, Cu, Ag, Hg
Acid acetic	CrO_3, HNO_3, $HClO_4$, permanganați, peroxizi
Acid azotic conc.	acid acetic, anilină, CrO_3, HCN, H_2S, compuşi inflamabili
Acid sulfuric	clorați, perclorați şi permanganatul de potasiu
Anilina	HNO_3 conc., H_2O_2
Br_2, Cl_2	NH_3, acetilena, butadiena, hidrocarburi C_1-C_4, H_2, eter de petrol, benzen, pulberi metalice
Hidrocarburi	Cl_2, Br_2, CrO_3, Na_2O_2
Cianuri	acizi
Metale alcaline	apă, CO_2, halogeni

1.2.3 Substanțe inflamabile

Lichidele şi solvenții manipulați în laborator sunt deseori volatili şi inflamabili, constituind astfel surse importante de incendiu.

Indicele de inflamabilitate (tabelul 5) reprezintă cea mai joasă temperatură la care un lichid emite suficienți vapori pentru a forma cu aerul un amestec inflamabil în contact cu o scânteie (flacără).

Tabelul 5

Indici de inflamabilitate

Compusul	Indice de inflamabilitate	Compusul	Indice de inflamabilitate
Eter de petrol (40-60°C)	49°C	Acetonă	18°C
Eter etilic	45°C	Benzen	11°C
Sulfură de carbon	30°C	Acetat de etil	4°C
Hexan	23°C	Toluen	4°C
Eter de petrol (60-80°C)	23°C	Alcool metilic	10°C
Ciclohexan	20°C	Alcool etilic	12°C

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2.4 Substanțe toxice

In general, se consideră că orice produs chimic este periculos având o anumită toxicitate.

Riscul asociat unei substanțe chimice se exprimă prin *valoarea limită* (măsurată în *ppm* sau mg/m^3), care reprezintă concentrația maximă la care o persoană poate fi expusă repetat, fără pericol, la acțiunea substanțelor chimice.

Produşii chimici utilizați în laboratorul de chimie organică şi care prezintă risc de intoxicație au fost clasificați în cinci grupe:

Produşi foarte toxici

Cantități foarte mici din aceste substanțe (tabelul 6) pot provoca moartea.

a. dacă substanțele sunt solide se evită inhalarea pulberilor şi absorbția cutanată (se recomandă purtarea unei măşti);
b. substanțele gazoase se manipulează la nişă.

Tabelul 6

Produşi foarte toxici

Cianuri anorganice	HF
Compuşi ai mercurului	H_2S
OsO_4	NO_2
Acidul oxalic şi sărurile lui	O_3
BF_3	$COCl_2$
CO	SO_2
Cl_2, F_2	$SOCl_2$
CH_2N_2	$POCl_3$, PCl_5
HCN	

Substanțe iritante

In marea majoritate a cazurilor substanțele au acțiune toxică şi iritantă asupra căilor respiratorii şi a ochilor. Absorbția cutanată este de asemenea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nocivă, iar expunerea repetată chiar în prezența unor cantități mici este foarte periculoasă.

Tabelul 7

Substanțe toxice iritante

CH_3COCl	Acroleină
Ar-CN, R-CN	Alcool alilic
Clorură de alil	Benzen
Clorură(bromură) de benzil	BCl_3, BBr_3
Br_2	CH_3Br
CS_2	Aldehidă crotonică
Dimetil sulfat	Clorură de oxalil
$C_2H_4Br_2$	$C_2H_4Cl_2$

Substanțe nocive

Substanțele chimice sunt periculoase (inhalarea sau absorbția cutanată) chiar în cantități mici:

-cloruri şi bromuri de alchil, derivați polihalogenați ai metanului şi etanului (CCl_4, C_2H_5Br, CH_2Cl_2, CH_3I, $CHBr_3$, $CHCl_3$);

-amine alifatice şi aromatice (anilina, N,N-dietilanilina, cloroanilina, N,N-dimetilanilina, dimetilamina, etilamina, N-metil şi N-etilanilina, nitroanilina, o-fenilendiamina, toluidina, xilidina;

-fenoli şi nitroderivați aromatici (fenol, crezol, nitrobenzen, dinitrobenzen, nitrofenol, acid picric).

Majoritatea substanțelor enumerate anterior sunt şi cancerigene.

Substanțe cancerigene

Substanțele cancerigene sau bănuite a fi cancerigene se manipulează întotdeauna la nişă, cu mănuşi de protecție. Trebuie evitat orice contact cutanat sau inhalarea vaporilor.

Dintre substanțele cancerigene fac parte: benzenul, aminele aromatice (sau derivații lor), nitrozoaminele, nitrozoamidele, agenții alchilanți, hidrocarburile aromatice policiclice, derivații cu sulf.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Amine aromatice: 4-aminobifenil, auramina, rosanilina(fucsina), benzidina, *p*-dimetilaminoazobenzenul, α-naftilamina, β-naftilamina;

Nitrozoderivați: N-metil-N-nitrozoanilina, N-metil-N-nitrozoureea;

Agenți alchilanți cancerigeni: diazometan, dimetilsulfat, iodometan;

Hidrocarburi aromatice cancerigene: benzen, benzopiren, dibenzo-antracen, 1,2,5,6-dibenzocarbazol;

Compuşi cancerigeni cu sulf: tioacetamida, tioureea, iperita;

Alți compuşi cancerigeni: acrilonitrilul, 3-amino-1,2,4-triazolul, clorura de vinil, epiclorhidrina, hidrazina, etilenoxidul.

Substanțe nocive cu efect cumulativ

Benzenul. Efectul inhalării vaporilor de benzen este cumulativ - provoacă anemie şi chiar cancer. *Nu se utilizează ca solvent de uz curent* (se poate înlocui cu toluen mai puțin toxic).

Tetraclorura de carbon - în afară de faptul că este cancerigenă este absorbită rapid de piele cauzând disfuncții la nivelul rinichilor şi ficatului. Se poate înlocui cu tricloretilena, tetracloretilena sau diclormetanul.

Derivați ai plumbului şi ai mercurului. Derivații plumbului, în special cei organici sunt produşi foarte toxici; toxicitatea derivaților de mercur este variabilă, dar în general sărurile Hg^{2+} sunt mai toxice decât cele ale Hg^{+}.

Efectul cumulativ şi toxic al vaporilor de mercur este de asemenea foarte ridicat; manipularea mercurului trebuie efectuată la nişă.

O atenție deosebită trebuie acordată manipulării manometrelor cu mercur legate la pompele de vid; o manipulare necorespunzătoare poate provoca aspirarea mercurului în pompă; acesta se amestecă cu uleiul fierbinte al pompei şi se evaporă în atmosferă. Dacă are loc un astfel de accident, trebuie imediat curățată pompa.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Substanțe anorganice

In mod obișnuit în laboratorul de chimie organică se folosesc și reactivi anorganici dintre care unii sunt foarte reacționabili și corozivi. Se recomandă să se poarte mănuși, să se lucreze la nișă și cu foarte mare precauție la amestecarea lor cu alte substanțe.

In caz de contact cu pielea, se spală locul imediat cu multă apă.

Acizi tari: HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4 (atenție la turnarea în apă), acidul clorosulfonic (reacție violentă cu apa);

Baze tari: NaOH, KOH, NH_3, alcoolați, NaN_3 (reacție violentă cu apa);

Halogeni: Cl_2, Br_2 , I_2 ;

Halogenuri: BCl_3 (reacție violentă cu apa); $AlCl_3$ (reacție violentă cu apa);

PCl_3, PBr_3 (reacție violentă cu apa); $SOCl_2$

PCl_5 (reacție violentă cu apa);

Derivați ai cromului: CrO_3, cromați, dicromați.

1.3 Operații de laborator

Anumite operații, efectuate incorect pot provoca accidente care apar, fie în momentul montării instalației, fie în timpul reacțiilor chimice sau chiar în momentul prelucrării unui amestec de reacție.

1.3.1 Montarea aparaturii

In momentul montării aparaturii, toate piesele trebuie să fie pe masa de laborator. Se verifică dacă sticlăria este în stare bună, curățată și uscată. Piesele instalației trebuie montate și fixate cu ajutorul clemelor, verificând ca șlifurile să fie unse. Când se dă drumul la apă se verifică dacă furtunurile sunt bine fixate la refrigerenți iar debitul apei este moderat.

Agitatoarele mecanice se fixează bine cu ajutorul clemelor.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREȘTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Inainte de a începe o operație se verifică soliditatea montajului şi etanşeitatea instalației.

In balonul de reacție se introduc câteva bucăți mici de porțelan poros, dar această operație ***nu se efectuează niciodată când lichidul este aproape de fierbere***.

Dacă se lucrează cu lichide volatile, inflamabile sau toxice, instalația se va monta la nişă.

Dacă este necesar un dop de cauciuc la instalație, dimensiunea lui se alege astfel încât să intre cam 1/3-1/2 pe gâtul vasului.

Dopurile de cauciuc se perforează cu ajutorul unor perforatoare unse cu glicerină sau soluție de săpun; dimensiunea orificiului trebuie să fie mai mică decât a obiectului care se leagă prin intermediul lor.

Pentru introducerea unei tije de sticlă sau a unui termometru prin dop, acestea se lubrefiază în prealabil cu glicerină sau apă şi săpun şi cu mâinile protejate cu o cârpă se ține obiectul de sticlă la mai puțin de 5 cm de extermitatea care se inserează, apoi cu o mică presiune se introduce tija în dop aplicând o uşoară mişcare de rotație.

1.3.2 Reacții chimice

Anumite reacții chimice sunt periculoase, fie pentru că implică operații cu substanțe explozive sau care pot reacționa violent, fie pentru că în urma lor se formează astfel de compuşi.

Dintre aceste reacții fac parte: nitrările, oxidările, reacțiile Friedel-Crafts ca şi reacțiile în care se utilizează compuşi Grignard.

In astfel de cazuri se ține cont de indicațiile specifice fiecărei operații.

In plus mai trebuie respectate următoarele recomandări:

a) Dacă este necesară utilizarea unei substanțe explozive, aceasta va fi utilizată în reacție în cantitatea cea mai mică posibilă;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Dacă se presupune că o reacție este violentă, aceasta se încearcă la scară redusă; este preferabil să se repete de mai multe ori decât să se facă o încercare cu cantități mai mari de reactanți.

c) In cazul reacțiilor exoterme, cel mai sigur mod de lucru este să se adauge reactivii cu picătura, sub agitare; se va evita răcirea vasului de reacție, căci apare riscul încetării reacției şi acumulării periculoase de reactiv introdus; imediat ce va creşte uşor temperatura, reacția nu va mai putea fi controlată.

1.3.3 Operații și aparatură

1. Extracția

Riscurile asociate manipulării unei pâlnii de extracție sunt următoarele:

- dopul care sare brusc datorită suprapresiunii provocate de vapori;
- robinetul care curge;

Inainte de a se umple pâlnia, se verifică etanşeitatea şi ungerea robinetului. In plus, este necesar ca temperatura amestecului să aibă temperatura mediului ambiant care trebuie să fie net inferioară temperaturii de fierbere a solventului folosit în extracție.

2. Încălzirea

Utilizarea băilor de ulei necesită multă atenție deoarece pot apare următoarele riscuri:

- împroşcarea datorită urmelor de apă din uleiul fierbinte care se evaporă instantaneu;
- emanarea de gaze toxice şi inflamabile la băile supraîncălzite sau conținând impurități organice;
- aprinderea spontană a uleiului supraîncălzit;
- prelingerea uleiului (prin agitare sau datorită încălzirii).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nu se lasă niciodată fără supraveghere o baie de ulei şi nu se utilizează niciodată o temperatură superioară temperaturii sale de autoaprindere. De câte ori este posibil se înlocuieşte baia de ulei cu o plită electrică.

3. Răcirea

Pentru obținerea unei băi de răcire cu temperatură coborâtă se utilizează fie azotul lichid, fie un amestec de zăpadă carbonică şi un lichid organic. In acest ultim caz, lichidul nu trebuie să fie toxic sau inflamabil. Zăpada carbonică trebuie adăugată lichidului încet, în porțiuni mici; adăugarea se poate grăbi pe măsură ce lichidul se răceşte.

Manipularea azotului lichid necesită purtarea mănuşilor de protecție şi a unui protector facial. Imersia obiectelor în azotul lichid trebuie să fie foarte lentă, pentru a evita o fierbere violentă şi împroşcări. Contactul direct al azotului lichid cu pielea provocă leziuni grave ale țesuturilor.

4. Operații la presiune scăzută

Distilări la presiune scăzută

Este necesar ca instalația de distilare din sticlă să nu fie fisurată. Dacă volumul vasului este mai mare de 100 cm^3, recipientul trebuie să fie confecționat din stică groasă, specială pentru acest scop. După ce s-a terminat distilarea, instalația se răceşte înainte de a lăsa să intre aerul; în absența răcirii, reziduul de distilare se poate oxida violent.

Utilizarea exicatoarelor

Atunci când un exicator este menținut mai mult timp la presiune scăzută, există riscul de implozie. Din acest motiv, se recomandă să fie aşezat într-o cutie sau după un ecran protector. In plus, înainte de a fi deschis trebuie să se restabilească în interiorul său presiunea atmosferică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. ÎNREGISTRAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

Prima pagină a caietului de laborator (ale cărui pagini sunt numerotate) conține un index al experiențelor. Acesta va conține titlul experiențelor şi numărul de ordine al acestora, precum şi numărul paginii din caiet unde se găsesc.

Conținut

2.1 ***Inainte de sinteză (experiment):***

- titlul experienței;
- ecuațiile chimice ale tuturor reacțiilor;

-date cu privire la produs: greutatea moleculară, randament teoretic, valoarea din literatură pentru punctul de fierbere (p.f.) şi respectiv punctul de topire (p.t.);

- aparatura necesară: desen sau scurtă descriere a acesteia;
- descriere scurtă a experimentului (mod de lucru);
- referințe bibliografice (eventual).

2.2 ***In timpul experimentului:***

- descrierea cronologică a operațiilor realizate şi a observațiilor;
- amănunte deosebite: aparatură nepotrivită, tehnici ineficiente, operații care pot fi simplificate etc.

2.3 ***După experiment:***

- calculul randamentului (pentru produs brut şi purificat);
- discutarea rezultatelor: analiza produsului purificat, spectre;
- răspunsuri la întrebări.

Completarea caietul de lucrări se face respectând următoarele reguli:

- când se face o observație, aceasta se notează imediat;
- nu se fac observații pe foi volante, ci în caietul care trebuie să stea pe masa de lucru;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

– se lasă de obicei suficient spațiu pentru comentarii, adăugări de informații ulterioare.

Calcularea randamentului

Din motive practice legate de cost, viteză de reactie, poziția echilibrului, reacții secundare, de obicei reacțiile organice au loc cu reactanți în cantități nestoechiometrice. Randamentul teoretic se calculează considerând transformarea totală a componentei limitative (reactivul stoechiometric cel mai mic).

Randamentul unei sinteze se exprimă prin raportul:

$$\eta = \frac{Masa\ produsului\ purificat\ obținut}{Masa\ produsului\ obținut\ teoretic} \cdot 100$$

In majoritatea sintezelor organice este utilă cunoaşterea randamentelor intermediare:

- randamentul de sinteză al produsului brut:

$$\eta_1 = \frac{Masa\ produsului\ brut\ obținut}{Masa\ produsului\ obținut\ teoretic} \cdot 100$$

- randamentul de purificare:

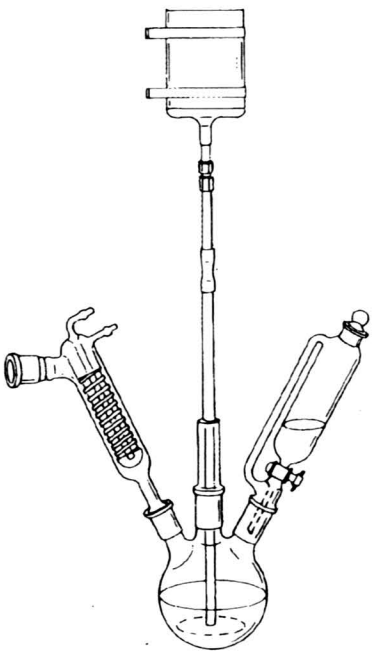
$$\eta_2 = \frac{Masa\ produsului\ purificat\ obținut}{Masa\ produsului\ brut} \cdot 100$$

Diferitele randamente sunt legate prin relația:

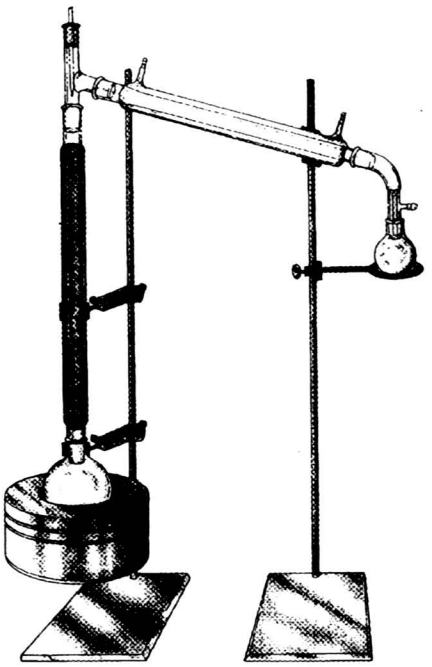
$$\eta = \eta_1 \cdot \eta_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

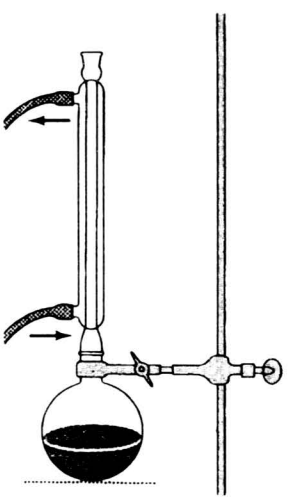
3. INSTALAȚII UZUALE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE ORGANICĂ



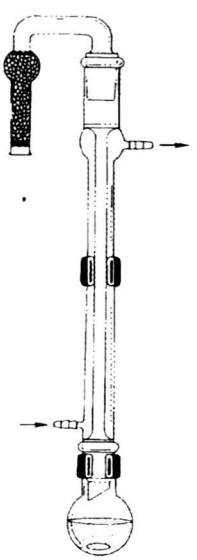
Instalație prevăzută cu agitator, pâlnie de picurare și refrigerent ascendent



Distilare fracționată

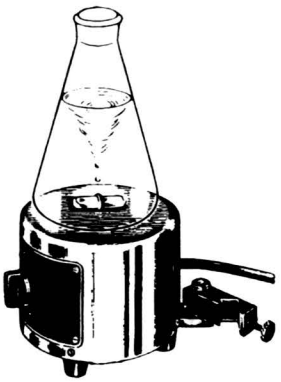


Instalație de refluxare

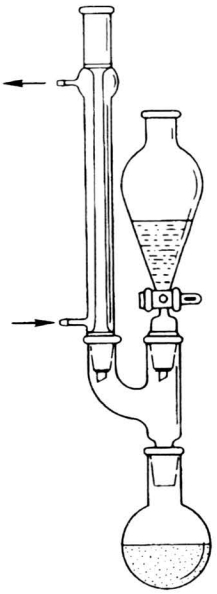


Instalație de refluxare în condiții anhidre

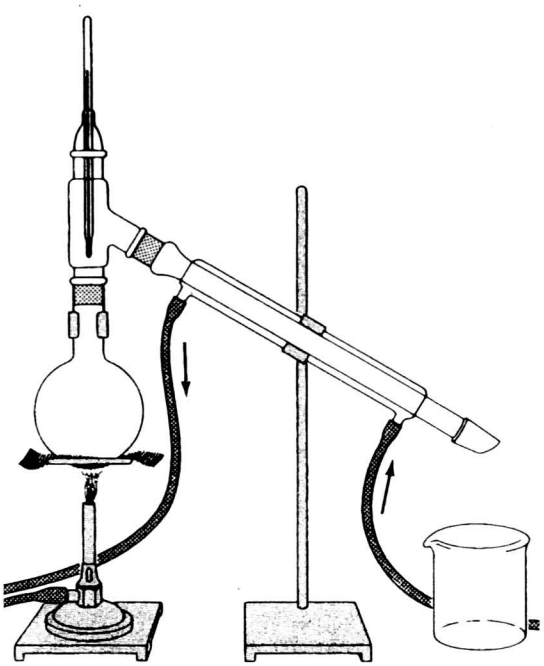
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



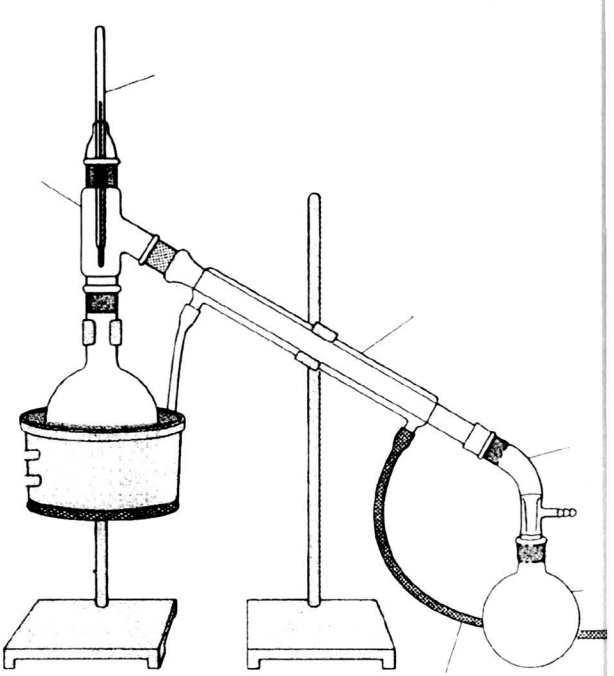
Agitare magnetică



Instalație prevăzută cu pîlnie de picurare şi refrigerent ascendent

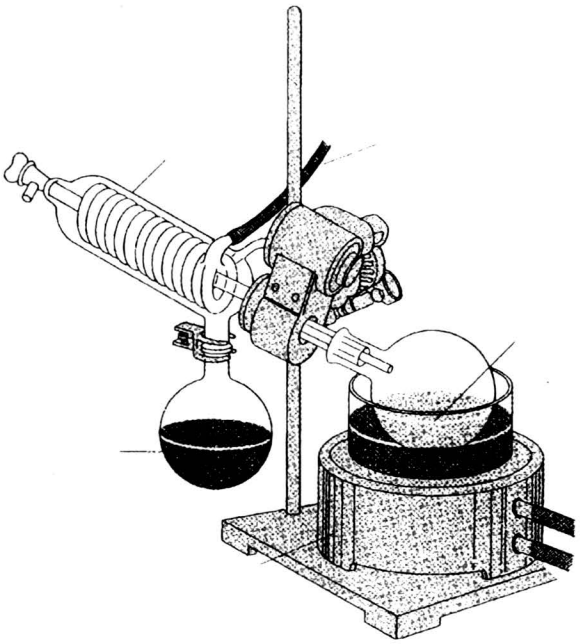


Distilare simplă pe baie de aer

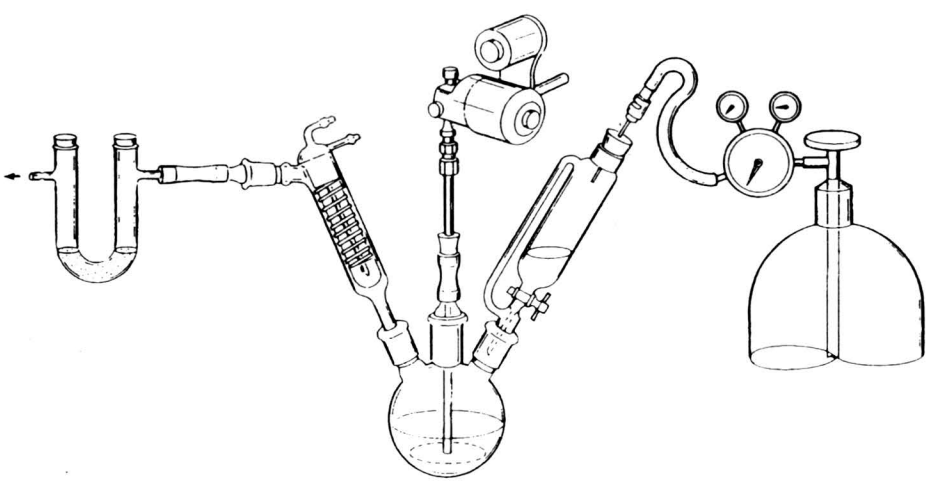


Distilare simplă pe baie de apă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Rotavapor



Instalație de sinteză în atmosferă inertă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. DOCUMENTAREA IN CHIMIA ORGANICĂ

Inainte de efectuarea lucrului în laborator, chimistul trebuie să cunoască precis modul de lucru. Dacă în laborator nu există un text disponibil, acesta trebuie realizat pe baza indicațiilor din literatură.

In plus, modul de lucru trebuie să mai conțină o serie de informații cu privire la protecția muncii, constante fizice, proprietăți fizice ale compușilor utilizați și sintetizați.

Principalele surse de informare la care se apelează sunt:

- revistele științifice și brevetele care reprezintă sursele primare de informare și descriu lucrările cercetătorilor;
- revistele centralizatoare ce conțin rezumatele (abstracts) articolelor din reviste și brevete;
- Beilstein (Belstein's Handbuch der Organischen Chemie), lucrare unică ce constituie cea mai completă sursă de informare chimică cu privire la proprietățile fizice, prepararea și reacțiile compușilor organici;
- lucrările tehnice și de sinteză care descriu tehnicile generale ale chimiei organice și metodele de sinteză ale compusilor organici;
- volumele de constante care grupează constantele fizice sau date diverse (spectroscopice, amestecuri azeotrope) ale compușilor organici;
- lucrări generale și teoretice, care prezintă anumite tehnici practice (separări și purificări, analize chimice și spectrale), anumite subiecte (mecanisme de reacție, cinetică chimică) sau studii asupra compușilor organici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1 Surse de informare

4.1.1 Reviste

In lume apar în fiecare lună sute de reviste de specialitate. Ele cuprind rezumate ale lucrărilor dintr-un anumit domeniu specific al cercetărilor. Nivelul ştiinţific ridicat al acestor rapoarte teoretice limitează deseori utilizarea lor doar de către specialişti.

Revistele cele mai importante atât din punct de vedere al difuzării cât şi al numărului de articole publicate sunt:

- Jurnal of American Chemical Society (*J.Amer.Chem.Soc.*)
- Jurnal of the Organic Chemistry (*J.Org.Chem.*)
- Jurnal of the Chemical Society (*J.Chem.Soc.*)
- Angewandte Chemie, International Edition (*Angew.Chem.Int.Ed.*)
- Tetrahedron Letters (*Tetrahedron Lett.*)
- Chemische Berichte (*Chem.Ber.*)
- Bulletin de la Societe Chimique de France (*Bull.Soc.Chim.Fr.*)

4.1.2 Brevete de invenţie (patente)

Brevetul este un act eliberat de guvern pentru a proteja o invenţie propusă de o societate sau de o persoană fizică.

Această protecţie asigură inventatorului exploatarea exclusivă pe o anumită perioadă.

Chemical Abstracts, ca şi alte reviste de specialitate publică şi rezumate ale brevetelor.

Bibliotecile naţionale posedă în general colecţiile complete de brevete.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1.3 Reviste centralizatoare

Literatura chimică originală din întreaga lume este recenzată de câteva reviste centralizatoare:

Chemical Abstracts (SUA)

Referativnîi Jurnal Khimia (URSS)

Chemisches Zentralblatt (Germania) - publicată până în 1970.

Chemical Abstracts apare începând din anul 1907 şi prezintă sub formă de rezumate lucrările apărute într-un număr foarte mare de reviste din întrega lume, patente, rapoarte tehnice, monografii, rapoarte ale congreselor ştiinţifice.

Materialul este grupat în 5 secţiuni şi 80 de capitole:

- Biochimie (1-20)
- Chimie organică (21-34)
- Chimie macromoleculară (35-46)
- Chimie aplicată şi inginerie chimică (47-64)
- Chimie fizică şi analitică (65-80)

Publicaţiile sunt împărţite în 2 părţi:

- prima parte cuprinde primele două secţiuni (volumele impare);

- partea a doua este formată din ultimile trei secţiuni (volumele pare).

Fiecare rezumat prezintă următoarele indicaţii: numărul rezumatului, titlul articolului, numele autorilor, denumirea prescurtată a revistei, anul, volumul, numărul de pagini, limba în care este scrisă lucrarea.

In scopul unei recenzări şi indexări cât mai corecte, revista Chemical Abstracts publică anual, începând din 1972, un număr de şapte tipuri de indexuri:

- Indexul de substanţe chimice (Chemical Substance Index);
- Indexul de subiecte generale (General Subject Index);
- Indexul de formule (Formula Index);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Indexul sistemelor ciclice (Index of Ring Systems);
- Indexul de autori (Author Index);
- Indexul de patente (Patent Index);
- Indexul concordanței patentelor (Patent Concordance Index);

Referativnîi Jurnal Khimia apare de două ori pe lună începând din 1953, în continuarea revistei „ Khimiceskii Referativnîi Jurnal" care a apărut între 1931-1941.

In volumele recente, referatele sunt grupate în mai multe secțiuni:

A Generale

Ъ Chimie Fizică

B Chimie Organică

Г Chimie Analitică

D Utilarea laboratoarelor

Ж Chimie Anorganică

E Substanțe naturale şi analogii lor sintetici

И Probleme generale de tehnologie chimică

Л Tehnologia substanțelor anorganice

M Silicați

H Tehnologia substanțelor organice

O Medicamente şi pesticide

П Chimia şi prelucrarea lemnului, combustibililor şi gazelor naturale

P Chimia şi tehnologia compuşilor alimentari, substanțelor tensioactive şi a parfumurilor

C Macromolecule

T Tehnologia polimerilor

Pentru fiecare perioadă de două săptămâni apar două volume: I (secțiunile A-E) şi II (secțiunile И-T).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Revista are indexuri anuale de formule, de subiecte, de autori şi de patente. Informaţii detaliate asupra structurii revistei, precum si indicaţii asupra modului de lucru se găsesc în primul număr din 1974 al revistei „Referativnîi Jurnal Khimia" sau în publicaţia separată „Indrumar pentru Referativnîi Jurnal Khim." Moscova 1972.

Chemisches Zentralblatt este continuarea revistei *Pharmazeutisches ZentralBlatt* (1830-1850). Sub denumirea de **Chemisches Zentralblatt** revista a apărut între anii 1857-1969 când şi-a încetat apariţia. Incepând din 1970 apare o nouă revistă de referate în limba germană „Chemisches Informationsdienst" (*Chem.Inform.*)

In ultimii ani de apariţie Chemisches Zentralblatt cuprindea următoarele secţiuni:

a) Chimie generală, Chimie fizică şi Chimie anorganică
b) Chimia organică-fizică
c) Chimie organică preparativă. Produşi naturali
d) Chimie macromoleculară
e) Chimie biologică, fiziologică şi medicală
f) Chimie farmaceutică
g) Chimie analitică. Practică de laborator
h) Chimie aplicată

Până în anul 1964 materialul anual este împărţit în două părţi notate cu I şi II (în referinţă se redă anul cu litere grase, apoi partea din an, de exemplu **1940** I). Din 1964 apar anual 52 fascicule (1-52).

Există indexuri anuale de autori şi de subiecte, index de sisteme chimice, index de patente, index de formule, index al concordanţei patentelor.

Beilstein (Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie)

Această lucrare în limba germană asigură cea mai completă documentare a chimiei organice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Chiar dacă perioada acoperită de diversele suplimente se opreşte în 1959, referinţele pot ajunge până în 1971.

Ediţia originală este compusă din 31 volume care cuprind cercetările de chimie organică începând cu anul 1910.

Această ediţie principală este completată de 4 suplimente:

- primul supliment: 1910-1919
- al 2-lea supliment: 1920-1929
- al 3-lea supliment:1930-1949
- al 4-lea supliment: 1950-1959
- al 5-lea supliment: 1960-1979.

Când se caută un anumit compus se recomandă utilizarea indexului de formule şi/sau substanţe.

Clasificarea din Beilstein prevede aranjarea substanţelor astfel:

a. după numărul de atomi de carbon din moleculă;
b. după numărul tipurilor celorlalte elemente din moleculă (de exemplu o substanţă care cuprinde 6 atomi de C şi atomi de O, N, Cl va fi indexată înaintea unei substanţe care conţine 6 atomi de C şi O, N, Cl, S;
c. după natura celorlalte elemente. Ordinea adoptată a elementelor nu este cea alfabetică, ci este următoarea: C, H, O, N, Cl, Br, I, F, S, P.

4.2 Modul de lucru cu revistele centralizatoare

In efectuarea unei documentări, prima etapă o constituie cercetarea indexurilor uneia din revistele centralizatoare. De câte ori este posibil se recomandă căutarea în indexul de formule.

In *Chem.Abstr.* indexul de formule este ordonat după **metoda Hill** (având ca bază numărul crescător de atomi ai formulelor moleculare).

Elementele componente ale unei substanţe sunt aranjate în următoarea ordine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- pentru compuşii conţinând carbon şi alte elemente este notat la început carbonul, urmat imediat de hidrogen, iar celelalte elemente în ordine strict alfabetică.

De exemplu:

$C_{14}H_{10}ClN$ ← (1)

(3) (4) (5)

Acetonitril, clorodifenil, **52,** 8997 e

↑ (2)

(1)- reprezintă formula moleculară (tipărită cu litere grase);

(2)- reprezintă denumirea chimică (din indexul de subiecte);

(3)- reprezintă numărul volumului din Chem.Abstr;

(4)- pagina din volumul de rezumate (de fapt coloana, deoarece fiecare pagină este împărţită în două coloane verticale, ambele numerotate);

(5)- fracţiunea de coloană unde se găseşte citatul. Fiecare pagină este împărţită în nouă benzi orizontale desemnate prin cifre de la *1-9* (1934-1946) sau cu litere mici *a-i* (1947-1966);

Incepând din 1967 (vol. **66**) indicaţiile din indexurile Chem.Abstr. au altă semnificaţie. De exemplu:

$C_{14}H_{10}ClNO_3$ ← (1)

Carbamic acid, acetil metil ← (2b) (4')

↑ (2a) ↓

6 cloro-3,4-xilil ester, 38488 g←(5')

↑ (2c)

(1)- rămâne neschimbat;

(2)- numele substanţei este format din:

- compusul de bază (2a) (partea fundamentală a unei substanţe de la care derivă denumirea produsului);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- prefixul (2b) situat după virgulă (virgulă de inversie), indică numele substituenților adăugați în ordine alfabetică. In denumirea curentă prefixul se află înaintea numelui;

- modificările (2c) completează denumirea substanțelor indicând derivatul funcțional, anionul, izomerii sterici etc;

(3) - nu se indică numărul volumului;

(4')- indică numărul de ordine al rezumatului din volumul respectiv;

(5')- litera mică serveşte pentru a facilita introducerea referatului respectiv în computer;

- referințele precedate de **P** indică originalul ca fiind un patent, cele precedate de **B** – o carte (book), iar cele precedate de **R** - o monografie (review).

4.3 Realizarea documentării

4.3.1 ***Căutarea substanțelor*** în revistele centralizatoare (folosind preferabil indexurile de formule) poate decurge relativ uşor dacă se utilizează indexurile pe mai mulți ani (5 ani, 10 ani, 20 ani).

Se recomandă întocmirea unui tabel după modelul celui de mai jos:

Substanțe Chem.Abstr.			Alte substanțe
Anul	Vol.	Referința	
1951	45		
1952	46		

De asemenea se recomandă cercetarea literaturii începând cu cea mai recentă şi mergând spre perioada mai veche.

Pentru anii mai recenți (când nu există indexuri generale) este necesară studierea tuturor volumelor, ținând seama de indexurile de cuvinte cheie (key words) înglobate la sfârşit în fiecare din volumele săptămânale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.3.2 Fişe de rezumate din revistele centralizatoare

A doua etapă a documentării are ca scop completarea fişelor de rezumate. Pe fiecare foaie se completează numai o fişă, după următorul model:

Fişa nr. Chem.Abstr. **45**, 1031a, (1951)	Titlul articolului în original Numele autorilor (cu iniţiale) Revista originală, nr. pag., anul
	Conţinutul rezumatului (5-30 rânduri)

4.3.3 Publicaţii periodice

Consultarea cărţilor şi publicaţiilor periodice (reviste de specialitate) constituie a 3-a etapă a documentării şi se bazează pe fişele întocmite în etapa precedentă.

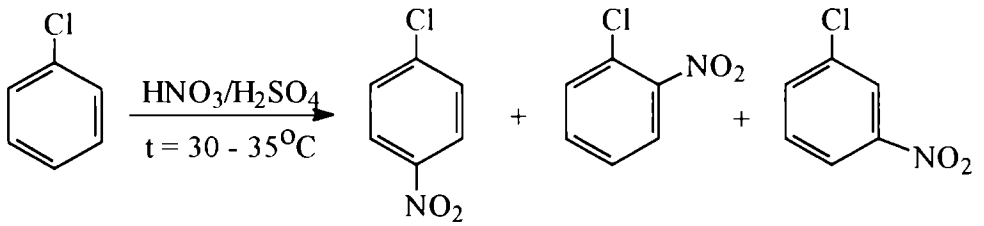
In această etapă se studiază articolele originale publicate în diferitele reviste de specialitate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. SUBSTITUȚIA

5.1 SUBSTITUȚIA AROMATICĂ ELECTROFILĂ

5.1.1 Sinteza *p*-cloronitrobenzenului



69% 30% 1%

Reactivi

Clorobenzen	1,5 mL	(1,6 g; 0,14 moli)
Acid sulfuric conc.	4 mL	
Acid azotic conc.	4 mL	
Etanol 96%	25 mL	

Mod de lucru

Intr-un pahar Erlenmeyer se prepară un amestec sufonitric din 4 mL acid azotic conc. şi 4 mL acid sulfuric conc. Amestecul sulfonitric se răceşte într-o baie cu gheață, apoi se adaugă în picături şi sub agitare 1,5 mL clorobenzen. Deoarece la adăugarea de clorobenzen amestecul de reacție se încălzeşte, paharul Erlenmeyer se introduce într-o baie de gheață până la răcire la temperatura camerei şi apoi se adaugă o nouă cantitate de clorobenzen. După ce s-a adaugat toată cantitatea de clorobenzen, paharul Erlenmeyer se agită bine şi se lasă să stea la temperatura camerei (sau chiar la temperatură mai scăzută) 5-10 minute.

Amestecul de reacție se toarnă într-un pahar de 100 mL în care se află ~25 g gheață pisată şi se agită până când toată gheața s-a topit. Precipitatul format se filtrează şi se spală pe filtru cu puțină apă rece. Se recristalizează din cantitatea minimă de etanol (p.t. = 83-84 ^{0}C).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

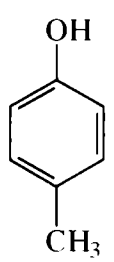
Observații

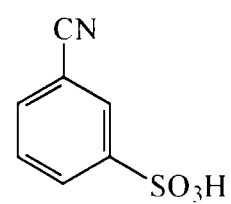
Nitrarea în seria aromatică se poate realiza în diverse moduri, în funcție de reactivitatea substratului sau de gradul de nitrare dorit.

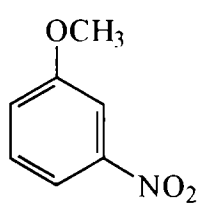
In acest experiment, clorobenzenul fiind mai puțin reactiv ca benzenul va fi mononitrat la 25-35°C cu un amestec de acid azotic concentrat şi acid sulfuric concentrat. *p*-Cloronitrobenzenul este produsul principal de reacție şi el poate fi separat de izomerul *orto* pe baza solubilității diferite în alcool.

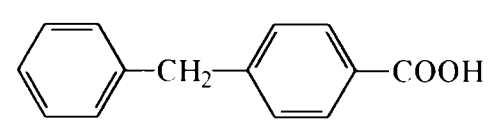
Întrebări

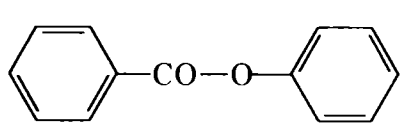
1. De ce se adaugă clorobenzenul la amestecul nitrant şi nu se procedează invers ?
2. Cum se poate separa *p*-cloronitrobenzenul de izomerul *orto* ?
3. Explicați procentajul diferit al celor trei izomeri ai nitroclorobenzenului obținuți în această reacție.
4. Indicați structurile de rezonanță ale intermediarului rezultat în urma atacului electrofil al ionului NO_2^+ în pozițiile *o*-, *m*- şi *p*- ale clorobenzenului;
5. Specificați care este produsul majoritar obținut în urma mononitrării următorilor compuşi:

a) 

b) 

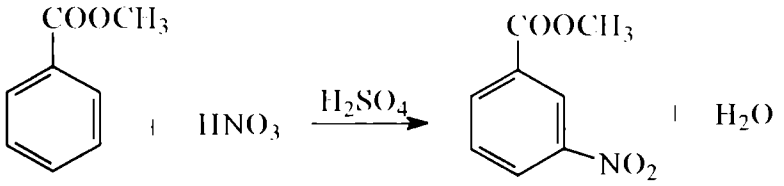
c) 

d) 

e) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.1.2 Sinteza *m*-nitrobenzoatului de metil



Reactivi

Benzoat de metil	20,2 mL (22 g, 0,16 moli)
Acid sulfuric conc.	30 mL
Amestec sulfonitric:	14 mL-H_2SO_4 / 14 mL-HNO_3

Mod de lucru

Într-un balon de sulfonare (sau balon cu gât lung prevăzut cu agitator), se introduc 30 mL H_2SO_4 conc. şi sub agitare şi răcire se picură 22 g benzoat de metil în aşa fel încât temperatura să nu depăşească 10 ^{0}C. Se răceşte amestecul la 5 ^{0}C şi se începe picurarea amestecului nitrant pregătit în prealabil din 14 mL H_2SO_4 şi 14 mL HNO_3 în aşa fel ca temperatura să nu depăşească 10°C. După adăugarea amestecului nitrant se mai agită 10 minute, apoi masa de reacție se toarnă sub agitare peste gheață.

Produsul obținut se spală cu apă şi apoi, pentru îndepărtarea izomerilor *o*- şi *p*-, se suspendă produsul în 20 mL metanol răcit la 0 ^{0}C, se filtrează şi se spală cu cca. 10 mL metanol răcit.

Se obțin ~20 g *m*-nitrobenzoat de metil care se poate recristaliza din metanol (p.t. 74-75 ^{0}C).

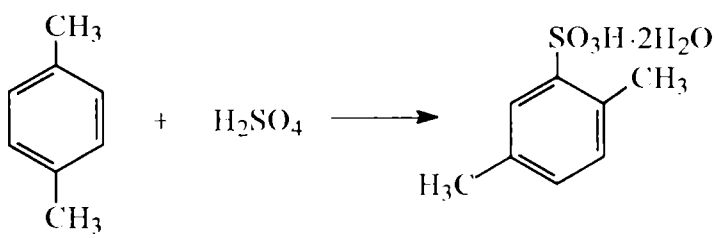
Întrebări

1. De ce se adaugă amestecul nitrant peste ester?
2. Scrieți mecanismul reacției de nitrare indicând şi structura intermediarului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Explicați prin structurile limită ale complexului σ efectul de orientare al grupei esterice în substituția aromatică electrofilă (SAE).
4. Faceți o comparație între reactivitatea benzenului, toluenului, bromobenzenului, acetatului de fenil şi a benzoatului de metil.
5. Cum se poate obține *p*-nitrobenzoatul de etil?
6. Explicați următoarele observații:
   a. la tratarea benzenului cu exces de HNO_3 fumans şi H_2SO_4 se formează *m*-dinitrobenzen dar nu şi derivatul trisubstituit;
   b. în aceleaşi condiții toluenul conduce la 2,4,6-trinitrotoluen (TNT).
7. Atribuiți absorbțiile de la 3101, 1709 şi 1390 cm^{-1} din spectrul IR al benzoatului de metil (v. Anexa).
8. Comparați spectrele ^{1}H-RMN ale benzoatului de metil şi acidului benzoic (v. Anexa).

5.1.3 Sinteza acidului 2,5-dimetilbenzensulfonic



Reactivi

p-Xilen	6 mL (5,16 g; 0,048 moli)
Acid sulfuric 98%	7 mL (12,8 g; 0,07 moli)

Mod de lucru

Într-un balon cu două gâturi prevăzut cu refrigerent de aer şi termometru introdus în masa de reacție, se introduc 6 mL *p*-xilen. Se porneşte agitarea şi se adugă în picături, cu ajutorul unei pâlnii de picurare,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7 mL H_2SO_4 concentrat. Se înlocuieşte pâlnia de picurare cu termometrul şi se încălzeşte amestecul de reacţie timp de 20-30 minute la 80-100 °C iar pentru definitivarea reacţiei încă 5-7 minute la 137-140 °C.

Amestecul de reacţie se răceşte la temperatura camerei, după care se adaugă în balon, sub agitare, 5mL apă. Reacţia este exotermă. La răcire, cristalizează acidul 2,5-dimetilbenzensulfonic sub formă de dihidrat. Se filtrează la trompă şi se recristalizează din apă (p.t. = 86-87 °C).

Întrebări

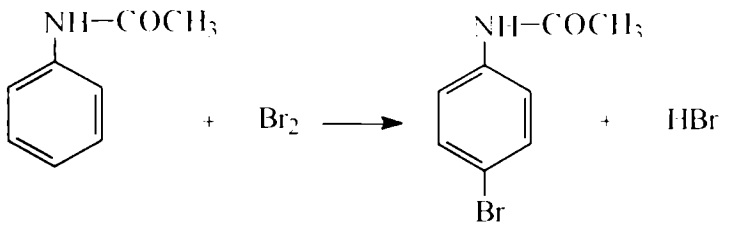
1. Explicaţi prin structurile limită ale complexului σ efectul de orientare a grupei CH_3 în reacţia de substituţie aromatică electrofilă (SAE) a toluenului.
2. Ce fel de SAE este sulfonarea ?
   a. schematizaţi mecanismul reacţiei.
   b. în cursul sulfonării se observă efect izotopic cinetic ? Explicaţi.
3. Indicaţi care sunt produşii (produsul) majoritari obţinuţi în urma sulfonării următorilor compuşi:

   a) bromobenzen ; b) 2,4-dicloronitrobenzen ; c) 3-bromofenol ;

   d) 2,5-dibromotoluen ; e) 2,4-diclorofenol .
4. Reacţia de sulfonare a naftalinei decurge predominant în poziţia α.
   a. Scrieţi structura intermediarilor în cazul substituţiei în poziţiile α, respectiv β şi trasaţi coordonatele reacţiilor.
   b. Explicaţi sulfonarea naftalinei în poziţia β. Cărui element structural se datorează stabilitatea termodinamică mărită a izomerului β ?
5. Definiţi şi exemplificaţi:
   a. coordonatele de reacţie;
   b. reacţiile controlate cinetic;
   c. reacţiile controlate termodinamic.
6. Propuneţi o schemă de reacţie pentru sintetiza *o*-nitroanilinei pornind de la benzen.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.1.4 Sinteza *p*-bromoacetanilidei



Reactivi

Acetanilidă	5 g (37 mmoli)
Brom	2,13 mL (6,7 g, 42 mmoli)
Acid acetic glacial	55 mL
Alcool metilic	

Mod de lucru

Se dizolvă 5 g acetanilidă fin pulverizată în 25 mL acid acetic glacial. Se prepară separat o soluție formată din 2,13 mL brom în 30 mL acid acetic glacial. Se adaugă treptat sub agitare, soluția de brom la soluția de acetanilidă. Se lasă în repaus 15 minute şi se toarnă sub agitare în 300 mL apă. Cristalele formate se filtrează, se spală cu apă rece şi se recristalizează din metanol (p.t.=165-167^{0}C).

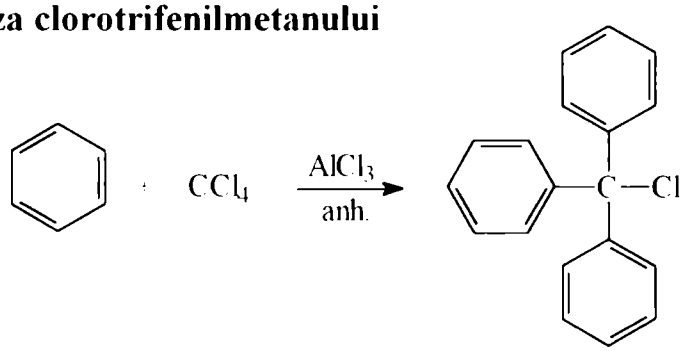
Întrebări

1. De ce se foloseşte o soluție de acetanilidă în acid acetic ?
2. Ce izomeri se obțin din reacție ?
3. Cum se pot obține următorii produşi pornind de la toluen ?
   a. 1-bromo-2-(triclorometil)benzenul;
   b. 1-bromo-3-(triclorometil)benzenul;
   c. 2-bromo-4-nitrotoluenul.
4. Prin ce diferă reacția benzenului cu Br^+(SAE) de reacția unei alchene cu Br^+ (AE). Explicați cu ajutorul diagramei energetice ($E_{activare}$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. Acetanilida este mai puțin reactivă în SAE decât anilina dar mai reactivă decât benzenul iar grupa CH_3CONH- orientează în pozițiile *o*- și *p*-. Explicați pe baza structurilor de rezonanță.
6. Comparați spectrele IR și ^{1}H-RMN ale *p*-bromoacetanilidei cu spectrele acetanilidei (v. Anexa).

5.1.5 Sinteza clorotrifenilmetanului



Reactivi

Tetraclorură de carbon anh.	25 mL (40 g; 0,26 moli)
Clorură de aluminiu anhidru	30 g (0,025 moli)
Benzen anhidru	100 mL
Eter etilic anhidru	

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent și agitator mecanic se introduc 25 mL tetraclorură de carbon anh. și 100 mL benzen anh. și apoi răcind cu apă se adaugă treptat 30 g clorură de aluminiu anhidră.

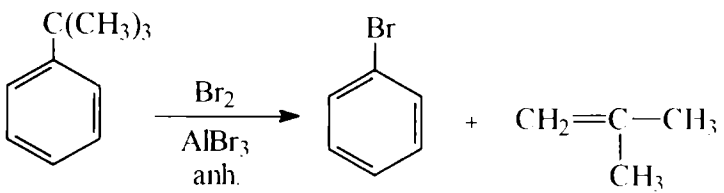
După ce s-a introdus întreaga cantitate de clorură de aluminiu anhidră și reacția a încetat, se încălzește pe baie de apă încă 1 oră. Masa de reacție de culoare galben-brună se lasă să se răcească și apoi se toarnă peste 50-100 g gheată și 10 mL acid clorhidric conc. Stratul organic separat se extrage de 3 ori cu câte 50 mL benzen și se anhidrizează pe $CaCl_2$ anh. După îndepărtarea benzenului (prin distilare) reziduul se tratează cu 50 mL eter etilic și se lasă astfel câteva ore într-o baie de gheață. Se filtrează la trompă și se spală masa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cristalină cu eter răcit cu gheață. Se obțin 50-60 g produs de reacție cu p.t. 111-112^{0}C.

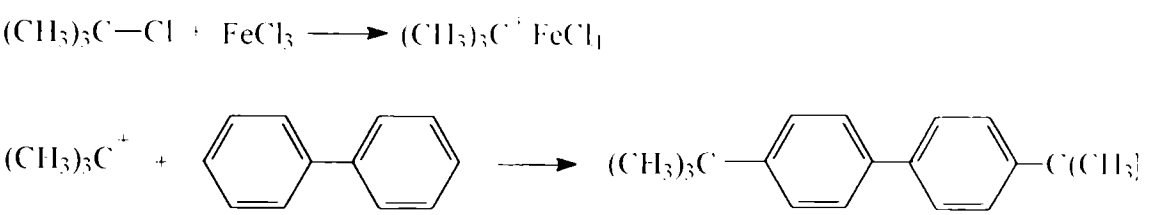
Întrebări

1. De ce se obține din reacție clorotrifenilmetanul și nu tetrafenilmetanul ? Cum s-ar putea obține acesta din urmă ?
2. Scrieți reacțiile de obținere din benzen a următorilor compuși:
   a) *n*-pentilbenzenul ; b) 1,2-difeniletanul ; c) 1-fenilciclohexena.
3. Indicați produșii majoritari obținuți prin tratarea următorilor compuși cu 2-cloropropan și $AlCl_3$ anhidră:
   a) benzen; b) fenol ; c) bromobenzen ; d) toluen.
4. Propuneți un mecanism de reacție pentru următoarea transformare:



5. În urma reacției dintre clorura de neopentil și benzen în prezența $AlCl_3$ anhidre, produsul de reacție majoritar este izopentilbenzenul și nu neopentilbenzenul. Explicați.

5.1.6 Sinteza 4,4'-di-*terț*-butildifenilului



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi

Difenil	1 g (6 mmoli)
Clorură de *t*-butil	2 mL (1,7 g; 18 mmoli)
Clorură ferică anh.	40 mg (0,3 mmoli)
Acid clorhidric	soluție 10%
Clorură de metilen	5 mL

Atenție! Se lucrează sub nișă.

Mod de lucru

Intr-un balon cu fund rotund se introduc 1 g de difenil* şi 5 mL clorură de metilen, agitând până la dizolvare, apoi se adaugă 2 mL clorură de *t*-butil şi 40 mg $FeCl_3$ anhidră. La balon se montează un tub în formă de T legat la un vas de trompă vidat ce conține o soluție de NaOH 10%. Conținutul balonului se agită 20-30 minute la temperatura camerei sau la o temperatură uşor mai ridicată (cu ajutorul unei băi de apă). Masa de reacție se transvazează apoi într-o pâlnie de separare ce conține 4-5 mL acid clorhidric 10%. Stratul organic se mai spală cu acid clorhidric 10%, apoi cu apă, după care se anhidrizează pe clorură de calciu anhidră sau sulfat de magneziu anhidru. Se îndepărtează solventul iar produsul brut se recristalizează din cantitatea minimă de etanol 96% (p.t. 127-128 °C).

Observație

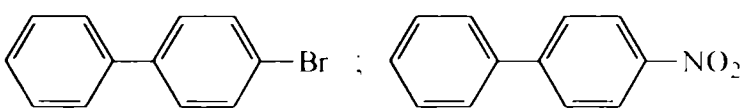
*Ca multe alte hidrocarburi aromatice, difenilul se manipulează cu atenție. Deşi nu este volatil ca benzenul, trebuie evitat contactul cu pielea. Se recomandă purtarea mănuşilor de cauciuc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

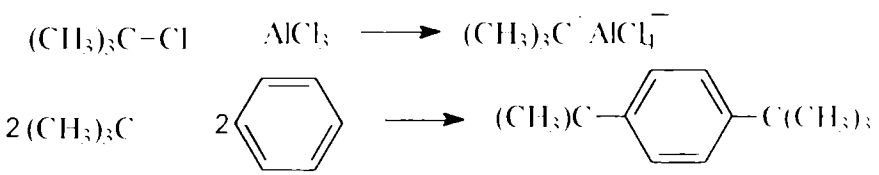
Întrebări

1. Scrieți mecanismul reacției.
2. În reacția Friedel-Crafts o altă metodă de obținere a carbocationului *t*-butil constă în tratarea izobutenei cu un acid puternic (H_2SO_4) în prezența unei hidrocarburi aromatice. Indicați cum decurge această reacție.
3. Carbocationii au tendința de a se izomeriza. Care ar fi produsul principal de alchilare al benzenului cu 1-cloro-2,2-dimetilpropan ?
4. Studiindu-se spectrele IR ale materiilor prime şi ale produsului final indicați ce benzi specifice nucleului aromatic monosubstituit permit diferențierea de cel *p*-disubstituit ?
5. a) Folosind structurile limită ale carbocationului intermediar, explicați bromurarea bifenilului în pozițiile *o*- şi *p*- şi mai puțin în *m*-.

   b) Indicați produşii care se obțin prin mononitrarea următorilor compuşi:



5.1.7 Sinteza 4,4'-di-*terț*-butilbenzenului



Reactivi

Benzen anhidru	6 mL (5,22 g; 0,0669 moli)
Clorură de *terț*-butil	12 mL (10,2 g; 0,11 moli)
Clorură de aluminiu anh.	0,6 g (0,0044 moli)
Soluție saturată de NaCl	50 mL

Atenție! Se lucrează sub nișă. Benzenul este o substanță cancerigenă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

Intr-un balon cu trei gâturi prevăzut cu refrigerent ascendent, tubuşor de clorură de calciu anhidră şi agitator se introduc 6 mL benzen anhidru* şi 12 mL clorură de *t*-butil. In amestecul răcit cu apă şi gheaţă (0-5^{0}C) se adaugă treptat cu ajutorul unei fiole 0,6 g $AlCl_3$ anhidră. După o perioadă de circa 2 minute se observă o reacţie puternică. Soluţia se agită 30 de minute, când se observă separarea unui produs solid. La sfârşit, soluţia se lasă la temperatura camerei circa 15 minute, după care se adaugă 30 mL apă rece.

Produsul rezultat se extrage cu eter etilic (3x25 mL) iar extractele organice se spală cu 50 mL soluţie saturată de NaCl, apoi se usucă pe $CaCl_2$ anh. După îndepărtarea solventului, produsul uleios cristalizează şi se obţin ~ 9 g 4,4'-di-*terţ*-butilbenzen care se purifică prin recristalizare din metanol (p.t = 77-79^{0}C).

Observaţie

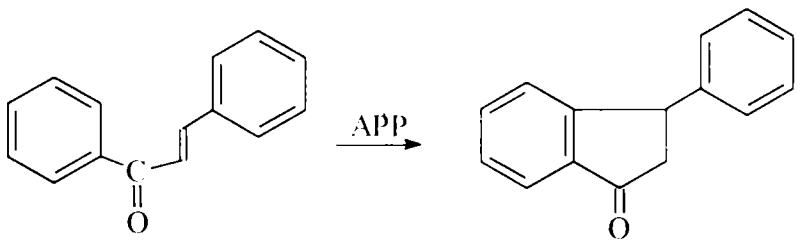
*Benzenul se anhidrizează pe clorură de calciu. După filtrare şi distilare, peste mijlocul de distilare se trage sodiu în fire. Se recomandă purtarea mănuşilor de cauciuc.

Întrebări

1. Ce produşi se mai pot obţine din această reacţie ?
2. La alchilarea în condiţii similare a 1,4-dimetoxibenzenului cu clorură de *t*-butil produsul de reacţie majoritar este 1,4-di-*terţ*-butil-2,5-dimetoxibenzenul. Se mai formează în aceste condiţii 1,3-di-*terţ*-butil-2,5-dimetoxibenzen şi 1,3-di-*terţ*-butilbenzen ? Explicaţi.
3. Comparaţi spectrele IR şi ^{1}H-RMN ale 1,4-di-*terţ*-butilbenzenului sintetizat cu spectrele din Anexă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.1.8 Ciclizarea chalconei



Reactivi

Acid polifosforic (APP)	50 mL
Chalconă	2 g (10 mmoli)

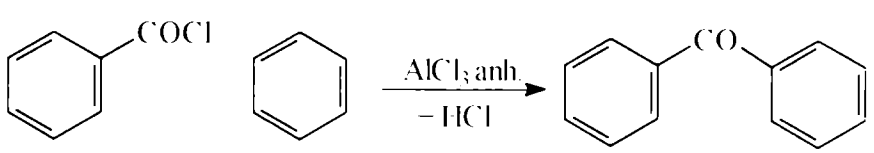
Mod de lucru

Intr-un balon cu trei gâturi prevăzut cu un agitator mecanic se introduc 50 mL APP şi 2 g chalconă. Se încălzeşte soluția sub agitare la 140^0C timp de o jumătate de oră. Soluția parțial răcită se toarnă lent, sub agitare, peste 50 mL apă rece. Se extrage faza apoasă cu eter etilic (3x50 mL). Extractul eteric se spală de trei ori cu câte 50 mL apă şi se anhidrizează pe $MgSO_4$ anh. După concentrare produsul solid se recristalizează din metanol (p.t. = 76 -78 °C).

Întrebări

1. Denumiți după IUPAC chalcona şi produsul reacției de ciclizare.
2. Propuneți mecanismul reacției de ciclizare a chalconei.

5.1.9 Sinteza benzofenonei



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi

Benzen	120 mL (105,6 g, 1,35 moli)
Clorură de benzoil	28,93 mL (35 g ; 0,25 moli)
Clorură de aluminiu anh.	35 g (0,26 moli)
Acid clorhidric conc.	10 mL
Soluție de NaOH 5%	50 mL

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu agitator şi refrigerent ascendent cu tubuşor de clorură de calciu anh., se introduc 120 mL benzen anhidru şi 35 g clorură de benzoil, după care se adaugă sub agitare, timp de 10 minute 35 g $AlCl_3$ anhidră. Amestecul de reacție se încălzeşte pe baie de apă (~ 50^0C) timp de 2-3 ore până încetează degajarea de acid clorhidric, iar conținutul balonului devine închis la culoare.

După terminarea reacției, masa de reacție se toarnă într-un pahar care conține un amestec de 300 mL apă cu gheață şi 10 mL HCl conc. După cca. 30 minute, stratul organic se spală succesiv cu 50 mL NaOH 5%, apoi cu apă şi se anhidrizează pe $CaCl_2$ (sau $MgSO_4$) anhidră. Benzenul se îndepărtează la vid, după care se distilă reziduul (t.f. =187-190^{0}C/ 15 mmHg; p.t. = 48-49^{0}C) şi se recristalizează din alcool-apă.

Observație

*Clorura de aluminiu anh. se adaugă cu ajutorul unei fiole speciale închisă cu un dop.

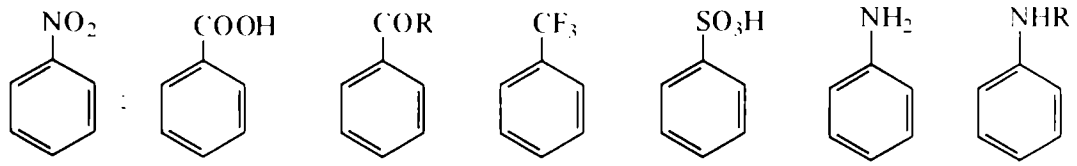
Întrebări

1. a) Scrieți mecanismul reacției de acilare şi structura intermediarului de reacție;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Care este proporția de catalizator necesară în reacția de acilare comparativ cu reacția de alchilare ?

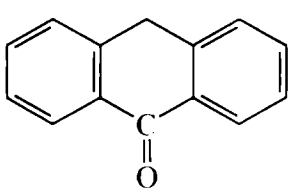
2. Explicați de ce următorii compuși nu reacționează în condițiile reacției de acilare Friedel-Crafts:



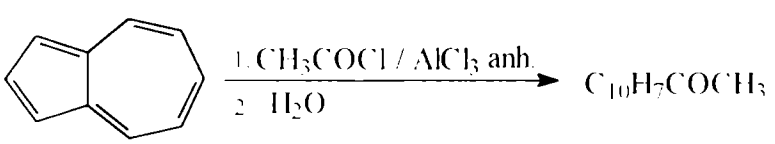
3. La tratarea unui amestec format dintr-un mol de benzen şi un mol de mezitilen cu un mol de clorură de acetil şi 1,1 moli $AlCl_3$ anh. se obține preponderent o singură cetonă aromatică din cele două posibile teoretic. Scrieți structura acestor compuşi şi explicați care se obține practic.

4. Cum se pot obține din benzen următorii compuşi:

a) *n*-hexilbenzen ; b) antrona



5. Prin acilarea Friedel-Crafts a azulenei se formează preferențial un anumit izomer:



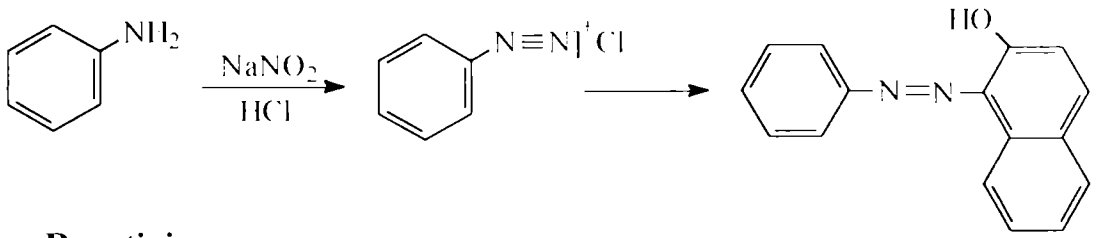
Unul din cele două cicluri ale azulenei este atacat preferențial de CH_3CO^+ deoarece se formează un ion areniu foarte stabil.

a) Care este structura acestui ion areniu şi a acetilazulenei formată preferențial ?

b) Explicați stabilitatea deosebită a acestui intermediar.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.1.10 Sinteza 1-fenilazo-2-naftolului



Reactivi

Anilină	0,9 mL (0,9 g , 9,7 mmoli)
β-naftol	1,4 g (9,7 mmoli)
Acid clorhidric conc.	2,1 mL
Azotit de sodiu sol.	0,75 g/3 mL apă

Mod de lucru

Intr-un pahar de 50 mL se introduc 0,9 mL anilină şi 2,1 mL acid clorhidric conc. La amestecul răcit (0-5 °C) se adaugă 1 g gheaţă, şi sub agitare, se picură 0,75 g $NaNO_2$ în 3 mL apă până când amestecul de reacţie conţine un exces de HNO_2 (control cu hârtie iod-amidonată). Temperatura reacţiei trebuie menţinută sub 5 °C.

Se dizolvă 1,4 g β-naftol în 3 mL soluţie apoasă rece de NaOH 3N. Se răceşte această soluţie la 5 °C şi se adaugă lent sub agitare la soluţia sării de diazoniu. După 15 minute, produsul solid (cristale roşii) se filtrează şi se spală cu apă rece. Se recristalizează din etanol sau etanol-apă (p.t.=133-134 °C).

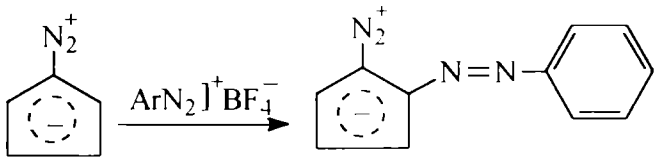
Întrebări

1. Explicaţi de ce 4-fenilazo-1-naftolul este mai solubil în alcalii diluate decât 1-fenilazo-2-naftol ?
2. De ce viteza de cuplare a sării de diazoniu cu β-naftolul depinde de *p*H ?
3. Nitrarea diazociclopentadienei cu nitrat de benzoil în acetonitril la 0°C conduce predominant la 2-nitrodiazociclopentadienă şi o cantitate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

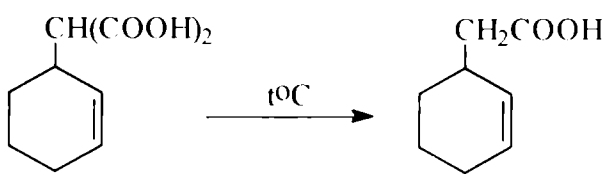
mai mică de 3-nitrodiazociclopentadienă. Explicați orientarea în această reacție de substituție electrofilă.

4. Diazociclopentadiena cuplează cu tetrafluoroboratul de fenildiazoniu când se obține 2-fenilazodiazociclopentadiena. De ce nu cuplează diazociclopentadiena cu ea însăși cu o viteză comparabilă ?



5.2 SUBSTITUȚIA ELECTROFILĂ ALIFATICĂ

5.2.1 Decarboxilarea acidului 2-ciclohexenilmalonic



Reactivi

Acid 2-ciclohexenilmalonic 18,3 g (0,1 moli)

Mod de lucru

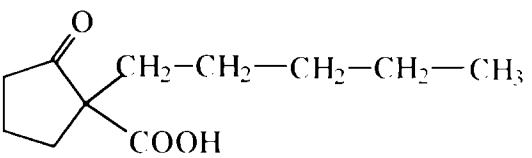
Acidul 2-ciclohexenilmalonic se introduce în balonul unei instalații de distilare la presiune redusă și se încălzește pe baie electrică până la punctul de topire. După degajarea bioxidului de carbon se distilă produsul de reacție.

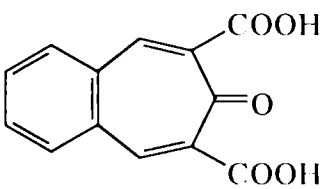
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întrebări

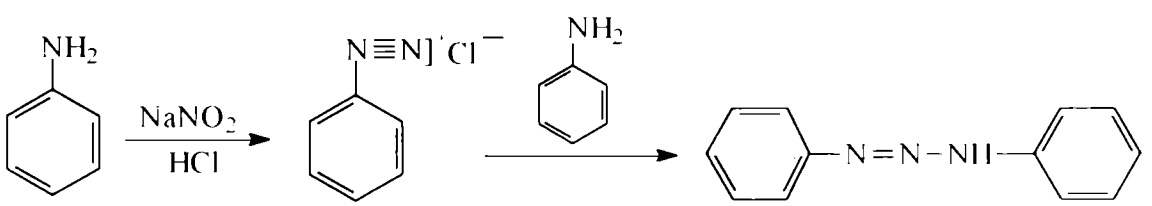
1. Indicați mecanismul reacției
2. Cum poate fi evitată reacția de decarboxilare dacă se dorește obținerea diacidului ?
3. Indicați ce produși se obțin la încălzirea următoarelor substanțe :

a) $CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ b) $CH_3-CH_2-CO-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$

c) $CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ d) 

e) $HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CO-COOH$ f) 

5.2.2 Sinteza diazoaminobenzenului



Reactivi

Anilină	6,7 mL (6,7 g, 0,072 moli)
Azotit de sodiu	1,7 g (0,024 mmoli)
Acetat de sodiu crist.	7 g (0,066 moli)
Acid clorhidric conc.	4,05 mL

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

Într-un pahar de 250 mL se introduc 25 mL apă, 4,05 mL acid clorhidric concentrat şi 6,7 mL anilină. Se adaugă apoi 25 g gheaţă pisată şi se diazotează prin picurarea unei soluţii de 1,7 g azotit de sodiu în 5 mL apă, agitând continuu şi menţinând temperatura sub 5 °C. Se lasă să stea 15 minute agitând din când în când. Se adaugă apoi într-un interval de 5 minute o soluţie de 7g acetat de sodiu cristalizat în 12,5 mL apă. Precipită imediat diazoaminobenzenul de culoare galbenă, care se lasă să stea o oră agitând ocazional şi menţinând temperatura sub 20 °C prin adăugare de gheaţă. Se filtrează la vid şi se spală cu 75 mL apă rece. După uscare se obţin cca. 5g diazoaminobenzen brut, cu p.t. 90-94°C, care poate fi utilizat pentru prepararea *p*-aminoazobenzenului.

Produsul obţinut prin recristalizare din eter de petrol are p.t.= 96-97 °C.

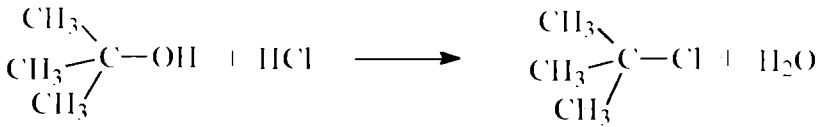
Întrebări

1. Calculaţi raportul molar anilină : azotit de sodiu.
2. Scrieţi mecanismul reacţiei de diazotare ?
3. Indicaţi structura ionului de diazoniu şi formele mezomere ale acestuia.
4. Ce reacţii pot da sărurile de diazoniu ?
5. Ionul de fenildiazoniu poate suferi două reacţii de substituţie cu anilina, când se formează fie diazoaminobenzenul fie *p*-amino-azobenzenul. Cum diferă cele două reacţii din punct de vedere al mecanismului ? La echilibru, care produs este favorizat ?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3 SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ LA ATOMUL DE CARBON HIBRIDIZAT sp^3

5.3.1 Sinteza clorurii de *terț*-butil



Reactivi

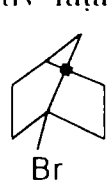
Alcool *terț*-butilic	13 mL (10 g ; 0,13 moli)
Acid clorhidric conc.	34 mL
Soluție 5% de carbonat acid de sodiu	8 mL

Mod de lucru

Într-o pâlnie de separare se introduc 13 mL alcool *terț*-butilic şi 34 mL HCl conc. Se adaugă apoi 4g $CaCl_2$ anhidră şi se agită ocazional conținutul pâlniei timp de 20-30 de minute. Se separă apoi stratul organic şi se spală cu 8 mL soluție $NaHCO_3$ 5% şi apoi cu apă. Se usucă pe $CaCl_2$ anhidră iar după filtrare se distilă produsul brut de reacție, reținând fracțiunea cu p.f. 49-51°C.

Întrebări

1. Schematizați mecanismul reacției şi trasați curba energiei potențiale a sistemului în funcție de coordonata de reacție.
2. Care este stereochimia acestei reacții de substituție nucleofilă ?
3. Explicați următoarele observații:
   a. Următorul compus este inactiv față de reactanții nucleofili atât în condiții S_N1 cât şi S_N2:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b. La încălzire cu solvent, S-4-bromo-*trans*-2-pentena suferă racemizare;

c. Clorometil metileterul ($ClCH_2OCH_3$) reacționează după un mecanism S_N1.

4. Atribuiți semnalele din spectrul ^{1}H-RMN al alcoolului *t*-butilic (v. Anexa).

5.3.2 Sinteza 1-bromobutanului

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{NaBr} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Br + NaHSO_4 + H_2O$$

Reactivi

n-Butanol	10 mL (8,1 g, 0,11 moli)
Bromură de sodiu	13,5 g (0,11 moli)/15 mL apă
Acid sulfuric conc.	11,5 mL
Hidroxid de sodiu 10 *M*	10 mL
Clorură de calciu anh.	

Mod de lucru

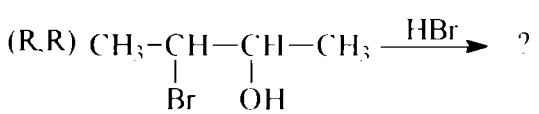
Intr-un balon de 100 mL se introduc 13,5 g bromură de sodiu, 15 mL apă şi 10 mL *n*-butanol. După răcirea amestecului cu apă şi gheață se adaugă lent, sub agitare şi răcire 11,5 mL acid sulfuric conc. La balon se ataşează un refrigerent ascendent şi se refluxează timp de 45 minute când se observă separarea unui strat superior (bromură de alchil). In continuare se adaptează la balon un refrigerent descendent şi se distilă până nu se mai observă picături insolubile în apă (temperatura ajunge la 110°C, se colectează câteva picături din distilat şi se verifică miscibilitatea acestora cu apa). Creşterea temperaturii de fierbere se datorează distilării azeotropului bromură de *n*-butil-apă care conține cantități din ce în ce mai mari de acid sulfuric.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Distilatul se trece într-o pâlnie de separare şi se spală cu 10 mL apă (bromura de *n*-butil va constitui stratul superior). Formarea unei colorații roz se atribuie urmelor de brom care se pot îndepărta prin adăugare de bisulfit de sodiu în pâlnia de separare. Se separă stratul inferior, se spală şi se usucă pâlnia după care se introduce din nou bromură de *n*-butil în aceasta. Se adaugă cu atenție 10 mL acid sulfuric răcit cu gheață, se agită bine şi se lasă în repaos 5 minute. Se separă cele două straturi, se lasă încă 5 minute şi se separă din nou stratul inferior. Produsul se spală cu 10 mL soluție de hidroxid de sodiu 10 *M* pentru îndepărtarea urmelor de acid, se separă şi se usucă pe clorură de calciu anhidră, după care se distilă fracțiunea 99-103^{0}C (Rand. ~10-12 g).

Întrebări

1. Indicați mecanismul reacției de obținere a 1-bromobutanului: ecuația cinetică, coordonatele de reacție, stereochimia stării de tranziție, stereochimia produşilor de reacție.
2. Cum reacționează produşii secundari cu H_2SO_4 la prelucrarea masei de reacție ?
3. Cum s-ar putea modifica condițiile de reacție pentru a obține 1-cloro-butanul ?
4. Cum se va modifica viteza reacției S_N2 dintre CH_3I şi CH_3O^- dacă concentrația ambilor reactanți se dublează, celelalte variabile păstrându-se constante ?
5. Explicați stereochimia produsul obținut în următoarea reacție chimică:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3.3 Sinteza bromurii de alil

$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{HBr} CH_2=CH-CH_2Br$$

Reactivi

Alcool alilic	7 mL (6 g, 0,1 moli)
Acid bromhidric 48%	16,8 mL
Acid sulfuric conc.	4,1 mL

Soluție de carbonat de sodiu 5 %

Clorură de calciu anh.

Atenție! Bromura de alil este foarte toxică. De aceea se lucrează numai la nișă.

Mod de lucru

Intr-un balon de 50 mL se introduc sub agitare şi răcire 7 mL alcool alilic, 16,8 mL acid bromhidric 48% şi 4,1 mL acid sulfuric conc. iar apoi se adaptează un cap de distilare Würtz. Amestecul de reacție se încălzeşte pe baie de ulei 30 minute colectând distilatul până când temperatura de fierbere ajunge la 80-85°C. Distilatul se transferă într-o pâlnie de separare, se spală cu o soluție de carbonat de sodiu, apoi stratul organic se anhidrizează pe clorură de calciu anh., după care se distilă bromura de alil (p.f. 69-72°C).

Întrebări

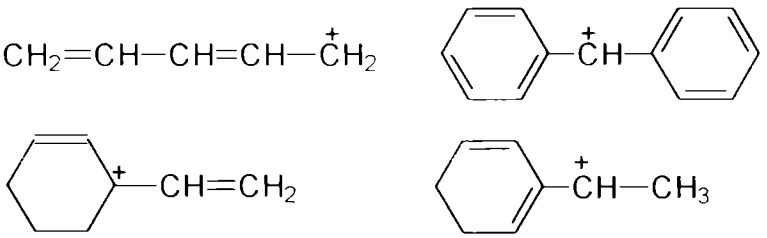
1. De ce nu se anhidrizează alcoolii cu $CaCl_2$ anh., acizii carboxilici cu K_2CO_3 anh., sau cetonele cu sodiu metalic ?
2. Care dintre compuşii de mai jos prezintă reactivitate mărită în reacțiile S_N1 şi S_N2. Explicați.

$CH_3-CH=CH-CHBr-CH=CH_2$; $CH_3-CH=CH-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2CH_3$

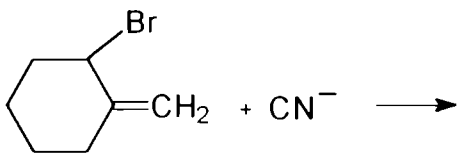
$C_6H_5-CH=CH-CH_2I$; $CH_2=CH-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Scrieți structurile de rezonanță pentru următorii carbocationi:



4. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice indicând și mecanismul:

a) 

b) $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_2Cl + HOCH_3 \longrightarrow$

5.3.4 Sinteza alil-etil-eterului

$$CH_2=CH-CH_2Br + C_2H_5O^{\ominus} \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-CH_3 + Br^{\ominus}$$

Reactivi

Sodiu metalic	500 mg (0,002 moli)
Bromură de alil	1,75 mL (2,5 g, 0,02 moli)
Etanol absolut	6 mL
Sulfat de calciu anh.	

Mod de lucru

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent și tubușor de $CaCl_2$ se adaugă în porțiuni 500 mg sodiu* la 6 mL etanol absolut. După ce a reacționat tot sodiul, la soluția de etoxid de sodiu-etanol astfel obținută se picură cu atenție 1,75 mL bromură de alil**. După terminarea adăugării, masa de reacție se lasă să stea 20 minute la temperatura camerei, după care se toarnă în pâlnia de separare peste 15 mL apă răcită cu gheață. După separarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

straturilor, se mai spală stratul organic de două ori cu câte 15 ml. apă şi se usucă pe $CaSO_4$ anh., după care se distilă produsul direct de pe agentul de uscare. Alil-etil-eterul are p.f.= 65-68°C.

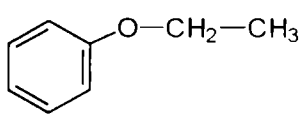
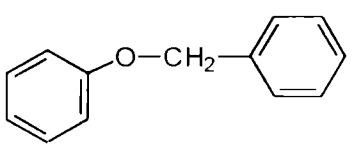
Observaţii

* Sodiul reactionează violent cu etanolul, rezultând hidrogen care se poate aprinde spontan;

** Bromura de alil, alil etil eterul sunt lichide volatile şi toxice; acestea se manipulează în asa fel încât să fie protejate de umiditatea atmosferică.

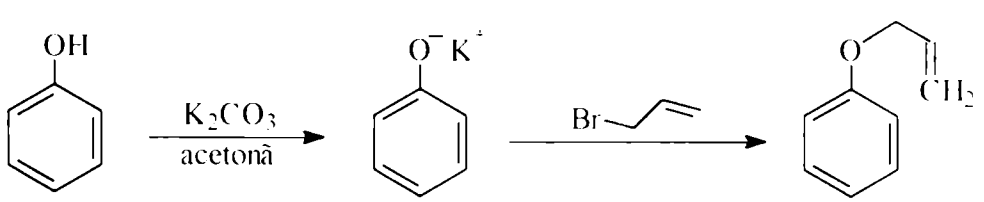
Întrebări

1. De ce se poate distila alil etil eterul direct de pe $CaSO_4$ anh., dar nu şi bromura de alil de pe $CaCl_2$ anh.?
2. Indicaţi o altă metodă de sinteză a alil-etil-eterului.
3. Cum pot fi preparaţi următorii compuşi ?

a)  ; b) 

4. In urma reacţiei (S_N2) dintre (2R,3S)-3-bromo-2-metoxibutan şi CH_3O^- se obţine un produs de reacţie optic activ, iar la tratarea (2R,3S)-3-cloro-2-hidroxibutanului cu Br^- se obţine un produs de reacţie optic inactiv. Explicaţi.

5.3.5 Sinteza alil-fenil-eterului



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi

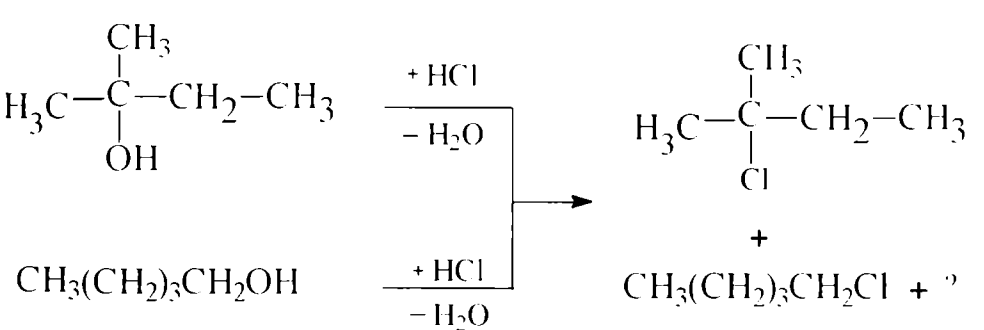
Fenol	0,94 g (10 mmoli)
Bromură de alil*	0,86 mL (1,21 g, 10 mmoli)
Carbonat de potasiu	1,4 g
Acetonă	2-5 mL
Soluție de hidroxid de sodiu 10%	5 mL
Eter etilic	20 mL

Atenție! Bromura de alil este foarte toxică. De aceea se lucrează numai la nișă.

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,94 g fenol, 1,21 mL bromură de alil, 1,4 g carbonat de potasiu fin pulverizat şi 2-5 mL acetonă. Masa de reacție se refluxează timp de 3 ore pe baie de nisip (80-100^{0}C) încălzită în prealabil. Amestecul de reacție se lasă să se răcească, apoi se introduce în 10 mL apă şi se trece într-o pâlnie de separare. Stratul organic se extrage de 2 ori cu câte 10 mL eter. Extractele eterice reunite se spală cu 5 mL sol. 10% NaOH şi se anhidrizează apoi pe carbonat de potasiu anhidru. Se îndepărtează eterul şi acetona la vid când rămâne un produs uleios (p.f = 192-195^{0}C).

5.3.6. Reacția 1-pentanolului şi 2-metil-2- butanolului cu acidul clorhidric



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi

n-Pentanol	10 mL
2-Metil-2-butanol	10 mL
Acid clorhidric conc.	100 mL

Mod de lucru

Intr-o pâlnie de separare se introduc 10 mL *n*-pentanol, 10 mL 2-metil-2-butanol şi 100 mL acid clorhidric conc. Se agită puternic 10 minute aerisind cu atenţie pâlnia de separare.

Se separă straturile, iar stratul organic se spală de câteva ori cu un volum egal de apă rece. După anhidrizare pe $MgSO_4$ anh. se filtrează produsul de reacţie în balonul unei instalaţii de distilare. Se distilă (la nişă) şi se culege fracţiunea cu p.f.= 83-88°C. Produsul este destul de volatil, aşa încât distilarea trebuie să decurgă lent, răcind permanent balonul de colectare.

Fracţiunea obţinută se controlează prin cromatografie de gaze.

Întrebări

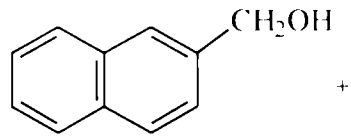
1. Completaţi ecuaţiile reacţiilor chimice şi propuneţi mecanismele de reacţie în cazul fiecărei materii prime utilizate.
2. Scrieţi produşii de reacţie şi structura intermediarilor pentru reacţia 2-cloropentanului cu etanol apos.
3. Următoarele reacţii sunt însoţite de transpoziţie. Indicaţi carbocationul iniţial, carbocationul stabil şi produsul majoritar de reacţie:

a) $(CH_3)_3C-\underset{|}{\overset{I}{CH}}-CH_3 \qquad H_2O \longrightarrow$

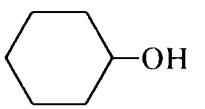
b) $(CH_3)_2CH-\underset{|}{\overset{I}{CH}}-CH_2CH_3 \quad + \quad C_2H_5OH \longrightarrow$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. Completați următoarele reacții. Indicați care produs reacționează mai rapid și care mai lent. Explicați.

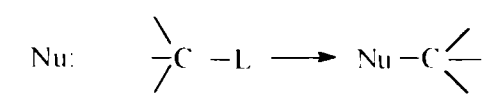
a)  + HBr ⟶

b) $CH_3CH_2CH_2OH$ + HBr ⟶

c)  + HBr ⟶

5.3.7 Solvoliza clorurii de *terț*-butil

Măsurătorile cinetice se pot utiliza pentru interpretarea mecanismelor reacțiilor de substituție nucleofilă la atomii de carbon saturați. Pentru procesul general descris prin ecuația (1) viteza scăderii concentrației substratului A poate depinde sau nu de concentrația agentului nucleofil Nu: care poate fi eventul înglobat în produs, iar constanta de viteză k poate indica sensibilitatea față de puterea de ionizare a solventului:



(1)

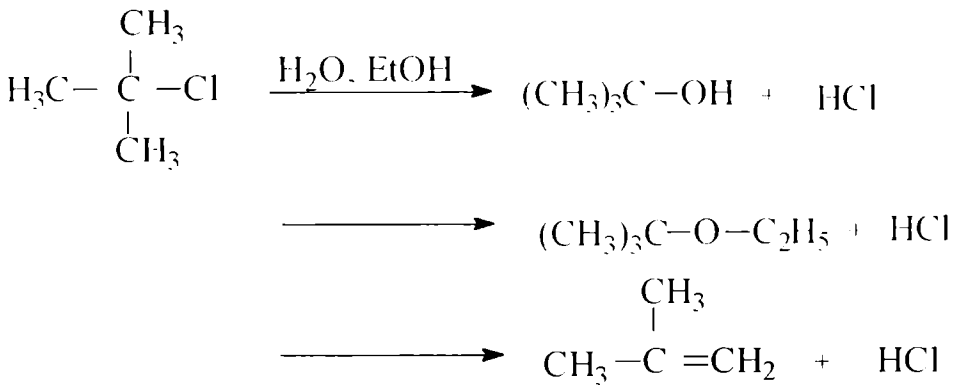
nucleofil substrat A produs grupă fugace

$$\frac{-d[\ ]}{dt} = k\,[\mathrm{Nu}:]^n\,[\mathrm{A}] \qquad (2)$$

Rezultatele măsurătorilor cinetice permit determinarea lui *n* din ecuația (2), iar variația lui k cu compoziția solventului va arăta dacă un anumit mecanism de reacție este S_N1 sau S_N2.

In determinările următoare clorura de *terț*-butil este solvolizată cu etanol apos. In toate cele trei reacții principale rezultă câte un mol de HCl pentru fiecare moleculă de clorură de *terț*-butil consumată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Se măsoară concentrația acidului clorhidric în functie de timp; poate fi calculată şi concentrația clorurii de *terț*-butil în funcție de timp.

Reactivi

Clorură de *terț*-butil	soluție 0,1 *N* în etanol absolut
Etoxid de sodiu	soluție 0,02 *N* în etanol absolut
Hidroxid de potasiu	soluție apoasă 0,1 *N*
Acid clorhidric	soluție 0,05 *N* în etanol absolut

Mod de lucru

a) Intr-un pahar Erlenmeyer se introduc 20 mL soluție 0,1 *N* proaspăt preparată de clorură de *terț*-butil în etanol absolut şi 20 mL apă distilată. Se agită soluția menținând-o la temperatură constantă de 25°C. După 5 minute şi apoi la patru intervale de 12 minute se iau câte 5 mL din soluția supusă solvolizei şi se trec în 20 mL etanol absolut. Se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină şi se titrează cu o soluție 0,02 *N* etoxid de sodiu în etanol. In final se iau 5 mL şi se pipetează în 20 mL apă. Se lasă proba hidrolizată 10 minute după care se titrează. Se tabelează timpii şi volumele titrate pentru cele 6 determinări atribuindu-se ultimei probe timpul $t = \infty$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Se repetă cinetica solvolizei dar se utilizează 30 mL soluție etanolică de clorură de *terț*-butil în 20 mL apă și se iau probele la 20 minute. Se tabelează rezultatele.

c) Se efectuează o nouă solvoliză în soluția inițială utilizând 20 mL soluție etanolică de clorură de *terț*-butil și 20 mL hidroxid de potasiu 0,1 *N*. Se pipetează probele în etanol, se adaugă 5 mL soluție alcoolică de acid clorhidric 0,05 *N* și se titrează acidul în exces cu o bază etanolică standard. Se tabelează rezultatele.

Calcule

1. Se întocmesc graficele pentru cele 3 reacții de solvoliză indicând în fiecare caz viteza de reacție.

Pentru reactia de ordinul întâi:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] = \frac{dx}{dt}$$

unde: -d[A]/dt este viteza de dispariție a substratului;

dx/dt este viteza de apariție a produsului;

[A] este concentrația substratului.

Această expresie a vitezei poate fi integrată când rezultă o formulă mai convenabilă pentru datele de analizat:

$$k\,dt = \frac{dx}{A} \qquad \frac{dx}{Ao - x}$$

$$\int_{0}^{t} K dt = \int \frac{dx}{Ao - x}$$

$$k\,t = \ln\left[\frac{Ao}{Ao - x}\right] \quad 2{,}303\log\left(\frac{Ao}{Ao - x}\right)$$

(când $t_0 \cdot 0$)

Graficul log A_0 / (A_0-x) unde A_0 este concentrația inițială a substratului va fi o linie dreaptă, a cărei pantă este legată de constanta de viteză de ordinul întâi. log $A_0/(A_0-x)$.

timp

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Atunci când A_0 nu este cunoscută foarte precis se utilizează valoarea lui x la t_∞. Acest timp (∞) poate fi realizat artificial grăbind reacția prin modificarea solventului sau a temperaturii.

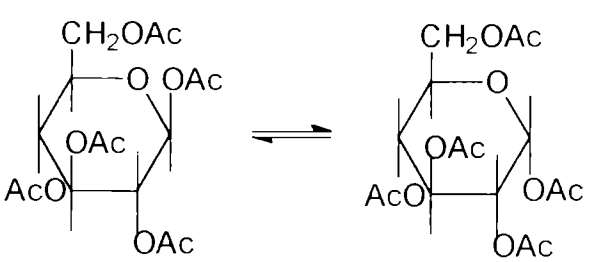
2. Se repetă prima solvoliză menținând soluția la 15^0 C și respectiv 35^0C.

3. Se calculează valorile $H^{\#}$ și $S^{\#}$ pentru prima solvoliză.

Întrebări

1. Ce dimensiuni are constanta de viteză de ordinul întâi ?
2. Discutați implicațiile valorilor $H^{\#}$ și $S^{\#}$ asupra mecanismului de reacție.
3. Ce efect are variația solventului ?
4. Cum va fi influențată viteza de reacție de adaugarea unei soluții de NaCl 0,2 *M* în etanol absolut ?
5. Ce se observă la adăugarea unei soluții de $LiClO_4$ 0,2 *M* în etanol absolut ?

5.3.8 Izomerizarea β-pentaacetil-D-glucopiranozei la α-pentacetil-D-glucopiranoză



Reactivi

β-pentaacetil-D-glucopiranoză	1 g (2,5 mmoli)
Soluție anhidridă acetică - $ZnCl_2$	5 mL

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

Intr-un balon de 25 mL prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 1 g β-pentaacetil-D-glucopiranză şi 5 mL soluție anhidridă acetică - clorură de zinc anhidră* şi se încălzeşte amestecul pe baie de apă timp de 1 oră.

Amestecul se răceşte iar apoi se toarnă în 20 mL apă cu gheață. Se răceşte cu agitare ocazională 45 minute. După filtrare şi recristalizare se determină p.t. şi rotația specifică.

***Observație**

Soluția de anhidridă acetică - $ZnCl_2$ se prepară prin dizolvarea a 4,2 g $ZnCl_2$ anh. în 100 mL anhidridă acetică. Amestecul de reacție este coroziv şi un agent deshidratant puternic.

Întrebări

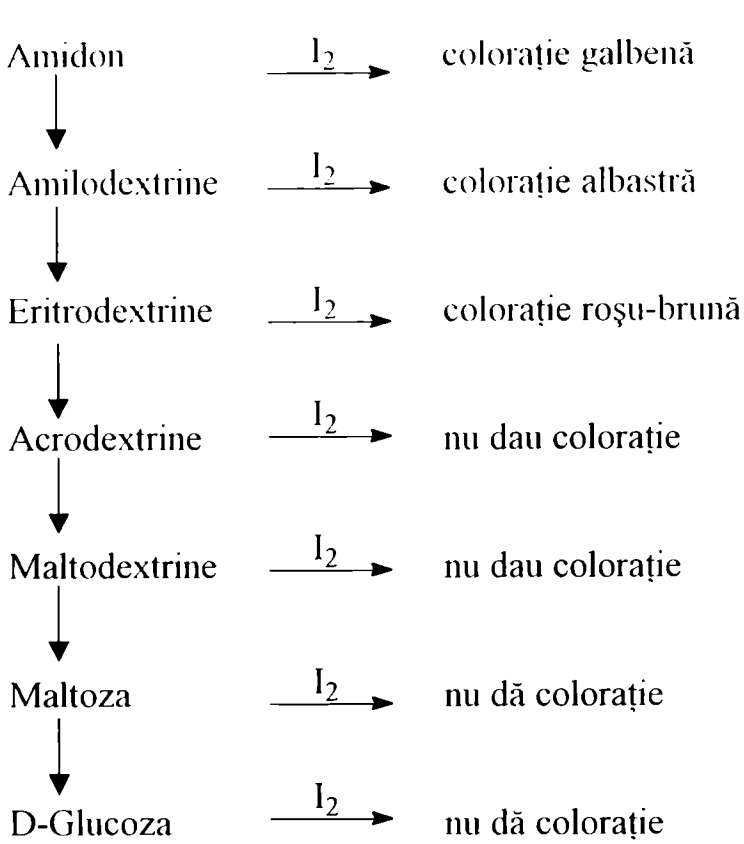
1. Propuneți un mecanism pentru izomerizarea celor două forme anomere ale D-glucopiranozei.
2. Explicați de ce doar în cataliză acidă cele două forme anomere sunt în echilibru.
3. De ce se folosesc reactivi anhidri ?

5.3.9 Hidroliza acidă a amidonului

În mediul acid, la cald, macromoleculele de amidon (formate din amiloză şi amilopectină) se hidrolizează în fragmente mai mici (dextrine), scindarea continuând până la D-glucoză.

Mersul reacției poate fi urmărit prin testul caracteristic pe care îl dau amidonul şi dextrinele cu iodul. Procesul de hidroliză poate fi schematizat astfel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Reactivi

Soluţie de amidon 1%*

Acid clorhidric concentrat

Soluţie de hidroxid de sodiu 10%

Reactiv Lugol**

Reactiv Fehling I***

Reactiv Fehling I****

Mod de lucru

Într-o eprubetă se introduc cinci picături soluţie de amidon, se diluează cu 4-5 picături de apă distilată şi se tratează cu 1-2 picături soluţie Lugol. Soluţia se colorează în albastru intens, datorită amidonului.

Într-o altă eprubetă se introduc 10 ml. soluţie de amidon şi 8 picături HCl concentrat; se agită şi se încălzeşte eprubeta 15-20 min. pe baie de apă la fierbere. În acest timp, la intervale de 5-10 minute se iau probe de câte 5 pică-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

turi de hidrolizat, se răcesc sub jet de apă şi se efectuează testul de culoare cu reactiv Lugol.

Pe măsură ce hidroliza avansează, la testul cu iod apar game de culori de la albastru › albastru-violet ---→ roşu-brun --- › galben (proba negativă).

După terminarea hidrolizei (coloraţie galbenă la testul cu reactiv Lugol), hidrolizatul se alcalinizează faţă de turnesol, după care se ia o probă de 2mL, la care se adaugă câteva picături de reactiv Fehling(I+II). Se încălzeşte la fierbere, până la apariţia unui precipitat roşu-cărămiziu de oxid de cupru (Cu_2O). Acest test arată că hidrolizatul conţine oligoglucide şi glucoză, cu proprietăţi reducătoare.

Verificarea cromatografică

5 mL hidrolizat se agită cu o răşină schimbătoare de ioni bazică, până la pH neutru. Supernatantul este cromatografiat pe strat subţire sau pe hârtie.

Cromatografia în strat subţire

a. faza staţionară: silicagel G Merck depus pe plăcuţe de sticlă într-un strat subţire cu grosime de 0,25 mm;

b. faza mobilă: acetat de etil-alcool izopropilic-apă-piridină (26 : 14 : 7 : 2, v/v/v/v);

c. probe martor: soluţii de glucoză şi maltoză în izopropanol;

d. revelarea se face prin pulverizarea cu un reactiv preparat astfel:

- 1 g anilină se dizolvă în 100 mL acetonă;
- 1 g difenilamină se dizolvă de asemenea în 100 mL acetonă;
- se iau câte 5 părţi în volume din cele 2 soluţii şi se amestecă cu o parte în volum de acid fosforic 85% *****.

Cromatografia pe hârtie

Se foloseşte tehnica circulară, utilizând ca fază staţionară hârtie de filtru, iar ca fază mobilă(eluent) amestecul de butanol-acid acetic-apă (4:1:5,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

v/v/v) care se agită într-o pâlnie de separare, reținându-se stratul organic superior.

Vizualizarea (developarea) se face prin pulverizare cu reactant anilină-difenilamină în acid fosforic.

Observații

***Soluția de amidon 1%** se prepară astfel: 1g amidon se fierbe în cantitatea corespunzătoare de apă distilată, până la dizolvarea completă după care se răceşte soluția.

****Reactiv Lugol**: într-un balon cotat de 100 mL se dizolvă 20 g KI, se adaugă 10g I_2, sub agitare, până la dizolvare, după care se completează la semn cu apă distilată.

Această soluție, înainte de a fi utilizată la reacția cu amidon şi hidrolizatele de amidon, se va dilua cu apă distilată în raport sol. amidon : apă = 1 : 5 (v/v).

*****Reactiv Fehling I**: 34g $CuSO_4$ x $5H_2O$ se dizolvă în 250 mL apă distilată şi se completează la 500 mL cu apă distilată.

******Reactiv Fehling II: 137g tartrat de sodiu şi potasiu (sare Seignette) se dizolvă în 250 mL apă distilată, se amestecă cu o soluție de 50g NaOH în 100mL apă distilată şi se completează la 500 mL cu apă distilată.

Înainte de utilizare se amestecă volume egale din soluțiile Fehling I şi Fehling II.

*******Reactivul pentru developarea glucidelor se mai poate prepara astfel: 4g difenilamină, 4mL anilină, 25mL acid fosforic 85% şi 200 mL acetonă. Se pulverizează cromatograma şi se încălzeşte la 80°C timp de 10 minute când apar colorațiile caracteristice zaharurilor respective.

Întrebări

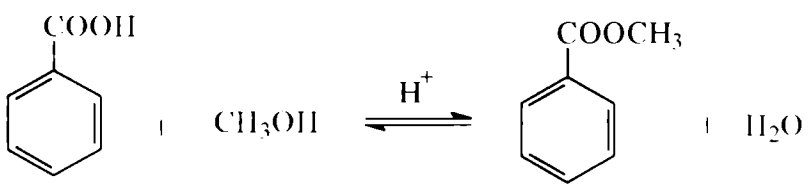
1. Hidroliza acidă a amidonului este o cataliză specifică sau generală?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Indicați mecanismul hidrolizei acide a dimetileterului. Care este structura stării de tranziție?
3. Explicați coloratia albastră pe care o dă amidonul cu reactivul Lugol.
4. Reprezentați structurile maltozei și glucozei.
5. Specificați dacă maltoza reacționează cu soluția Fehling(I+II).
6. Scrieți ecuația reacției chimice a glucozei cu reactivul Fehling.

5.4 SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ LA ATOMUL DE CARBON HIBRIDIZAT sp^2

5.4.1 Sinteza benzoatului de metil



Reactivi

Acid benzoic	10 g (82 mmoli)
Metanol	25 mL (19,77 g, 62 mmoli)
Acid sulfuric conc.	3 mL

Mod de lucru

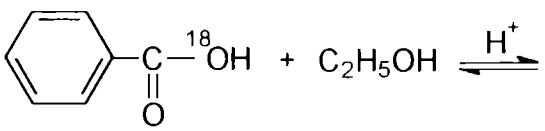
Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduce un amestec format din 25 mL metanol, 3 mL H_2SO_4 conc. și 10 g acid benzoic. Se refluxează 2 ore, se distilă excesul de alcool, apoi se tratează cu 50 mL apă; se separă stratul organic (extracție cu benzen) care se neutralizează cu o soluție de Na_2CO_3, se spală cu apă și se usucă pe Na_2SO_4 anhidru.

La distilare (refrigerent cu aer) se obțin cca 8 g produs de reacție cu *p.f.* 212°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întrebări

1. De ce se încălzește amestecul de reacție atunci când se adaugă acidul sulfuric ?
2. De ce se folosește gheața pentru descompunerea amestecului de reacție ?
3. Care este mecanismul reacției de esterificare a acidului benzoic cu metanolul ?
4. Completați ecuația următoarei reacții chimice:



5. Scrieți reacția dintre acidul 2-bromopropionic și (R)-2-butanol indicând stereochimia produșilor de reacție. Specificați dacă esterii obținuți sunt enantiomeri sau diastereoizomeri.
6. Comparați spectrele IR și RMN ale acidului benzoic și benzoatului de metil (v. Anexa).

5.4.2 Sinteza propionatului de fenil

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl + SO_2 + HCl$$

$$C_6H_5\text{-}OH + CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl \rightarrow C_6H_5\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + HCl$$

Reactivi

Fenol	9,4 g (0,1 moli)
Acid propionic	7,5 mL (7,4 g , 0,1 moli)
Clorură de tionil	8 mL (13,1 g , 0,11 moli)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

Intr-un balon cu fund rotund prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 9.4 g fenol şi 7,5 mL acid propionic, agitând până când se dizolvă fenolul. Se adaugă apoi prin picurare 8 mL clorură de tionil, agitând ocazional timp de 30 minute. Balonul se încălzeşte treptat timp de o oră până ajunge la reflux. Se ridică temperatura la 150°C, unde se menţine o oră, apoi se trece totul într-un balon Würtz şi se distilă, culegând fracţiunea cu p.f = 195-215°C care reprezintă propionatul de fenil (p.f.=211°C).

Întrebări

1. De ce se preferă $SOCl_2$ şi nu PCl_3 sau PCl_5 pentru transformarea acidului propionic în clorură de propionil?
2. Cum se pot prepara fluorurile şi iodurile de acil ?
3. Reprezentaţi mecanismul reacţiei de esterificare.
4. Ce puteţi spune despre reversibilitatea acestei reacţii ? Explicaţi.

5.4.3 Esterificarea unui alcool necunoscut

$$R\text{-}OH + (CH_3CO)_2O \rightarrow RO\text{-}COCH_3 + CH_3COOH$$

Identitatea esterului şi prin urmare a alcoolul iniţial poate fi determinată prin miros şi *p.f.*, conform tabelului 8.

Tabelul 8

Temperatura de fierbere şi mirosul unor esteri

Esterul	p.f. (°C)	Miros
Butirat de metil	102	mere
Acetat de *n*-propil	105	pere
Butirat de etil	121	ananas
Propionat de izobutil	137	rom
Acetat de izoamil	147	banane
Acetat de octil	204	portocale
Acetat de benzil	217	piersici
Feniletil acetat	227	miere

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi

Alcool	5 mL
Anhidridă acetică	6 mL
Acid sulfuric conc.	3 picături
Eter etilic	25 mL

Soluție 5% de hidroxid de sodiu

Soluție saturată de clorură de sodiu

Sulfat de magneziu anhidru

Mod de lucru

Intr-un balon cu două gâturi se introduc 5 mL alcool necunoscut. Prin gâtul principal al balonului se introduce un termometru, în aşa fel ca rezevorul său să fie imersat în lichid; al 2-lea gât al balonului este prevăzut cu cu un refrigerent ascendent. Prin refrigerent se introduc cu atenție 6 mL anhidridă acetică* şi se agită energic masa de reacție. Se urmăreşte temperatura timp de 5 minute, după care se scoate termometrul, se adaugă 3 picături de acid sulfuric conc., după care se reintroduce termometrul în vasul de reacție, urmărind variația temperaturii. După ce masa de reacție a revenit la temperatura camerei, se transferă masa de reacție într-o pâlnie de separare, utilizând 25 mL eter pentru a spăla balonul. Masa de reacție se extrage cu două sau trei porțiuni a câte 10 mL de soluție NaOH 5% până când pH-ul este bazic.Stratul organic se spală cu 15 mL soluție saturată de clorură de sodiu, apoi se anhidrizează pe sulfat de magneziu anh. După evapoarea eterului** se distilă produsul de reacție notând p.f. şi greutatea fracțiunii principale (p.f.>100°C), precum şi mirosul ei, deducând structura esterului şi respectiv a alcoolului necunoscut.

Observații

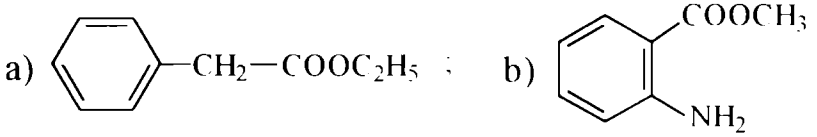
* Anhidrida acetică irită puternic pielea;

** Verificați să nu fie o flacără deschisă în vecinătate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

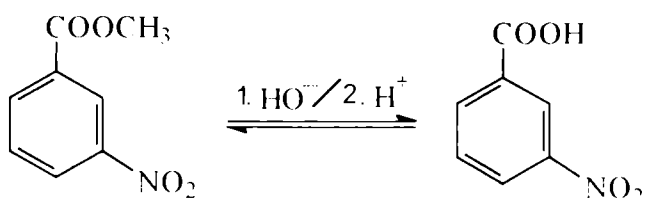
Întrebări

1. Indicați mecanismul reacției de esterificare a alcoolului cu anhidrida acetică.
2. Dacă se esterifică un alcool scump cu un acid carboxilic scump este recomandabil să se utilizeze clorura acidă sau anhidrida sa ? De ce?
3. De ce se utilizează o cantitate de NaOH atât de mare deşi s-au adăugat doar trei picături de acid sulfuric conc.
4. Cum se pot sintetiza următorii esteri ?



5. La încălzirea acidului 2,4,6-trimetilbenzoic cu etanol în prezența acidului sulfuric nu se obține esterul corespunzător. Explicați şi propuneți o altă metodă de sinteză a esterului.

5.4.4 Saponificarea *m*-nitrobenzoatului de metil



Reactivi

m-Nitrobenzoat de metil	10 g (5,5 mmoli)
Soluție de hidroxid de sodiu	5g 18 mL apă
Acid clorhidric conc.	14 mL

Mod de lucru

Într-un balon cu gât larg prevăzut cu agitator se introduc 5 g NaOH, 18 mL apă şi sub agitare se adaugă 10 g *m*-nitrobenzoat de metil. Suspensia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se încălzeşte la 80-85 °C până când se prinde totul în masă. Continuând încălzirea, se agită manual şi se adaugă puţină apă pentru a înlocui cantitatea de apă evaporată. Se încălzeşte sub agitare până ce totul intră în soluţie. Dacă după 15-20 minute substanţa nu s-a solubilizat se fia o probă pentru a se verifica sfârşitul reacţiei*. În final conţinutul balonului se diluează cu 20 mL apă, se toarnă apoi sub agitare peste 14 mL HCl. Precipită acidul *m*-nitrobenzoic şi se spală cu apă pentru a îndepărta clorura de sodiu (p.t.140-141°C).

Observaţie

* Pentru a se verifica sfârşitul reacţiei se ia puţină pastă din balon şi se diluează cu un volum de 4-5 ori mai mare; dacă totul intră în soluţie (sarea de sodiu a acidului este solubilă în apă) reacţia este terminată.

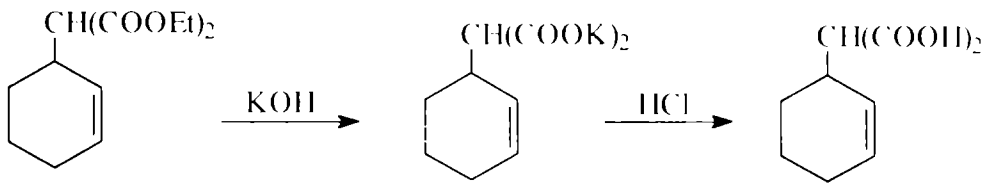
Întrebări

1. Care este raportul molar al reactanţilor?
2. Se poate face hidroliza grupării esterice şi în mediu acid ? Care este mecanismul acestei reacţii ?
3. Sub ce formă se obţine acidul *m*-nitrobenzoic în urma reacţiei de hidroliză ?
4. Esterul *t*-butilic al acidului 2,4,6-trimetilbenzoic (acid mezitoic) este hidrolizat mai repede cu NaOH decât esterul metilic al aceluiaşi acid. Viteza reacţiei de hidroliză nu depinde de concentraţia bazei. Indicaţi mecanismul acestei reacţii.
5. Explicaţi ordinea reactivităţii acetaţilor de alchil la hidroliza în mediu bazic:

   CH_3COOCH_3 $CH_3COOC_2H_5$ $CH_3COOCH(CH_3)_2$ $CH_3COOC(CH_3)_3$
6. Cum se poate obţine *p*-aminobenzoatul de etil (anestezina) pornind de la toluen ?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.4.5 Sinteza acidului ciclohexenilmalonic



Reactivi

2-Ciclohexenilmalonat de etil 6 g (25 mmoli)

Hidroxid de potasiu 5 g

Eter etilic

Acid clorhidric conc.

Mod de lucru

Intr-un balon de 100 mL prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent şi pâlnie de brom se introduce o soluţie formată din 5 g hidroxid de potasiu şi 5 mL apă. Soluţia se încălzeşte la 80^{0}C după care se adaugă 6 g ester 2-ciclohexenilmalonic sub agitare, timp de 10 minute. Agitarea se continuă până când soluţia devine limpede şi apoi încă 15 minute. Substanţele organice insolubile în faza apoasă bazică sunt extrase de două ori cu câte 5 mL eter. Eterul etilic se evaporă. Se controlează în acest mod prezenţa sau absenţa în cantitate mică a produşilor organici reziduali. Faza apoasă se răceşte (cu amestec de gheaţă cu sare) şi se acidulează foarte lent cu acid clorhidric conc., sub agitare (temperatura nu trebuie să depăşească 10^{0}C). După extracţia de patru ori cu câte 50 mL eter etilic şi îndepărtarea solventului se obţine acidul 2-ciclohexenilmalonic.

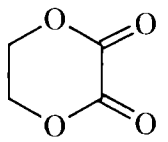
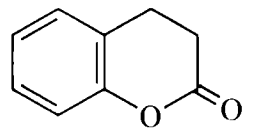
Întrebări

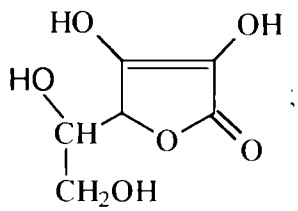
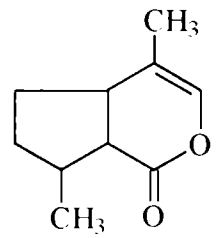
1. Care este mecanismul reacţiei de hidroliză în mediu acid ? Specificaţi natura intermediarului şi explicaţi reversibilitatea reacţiei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

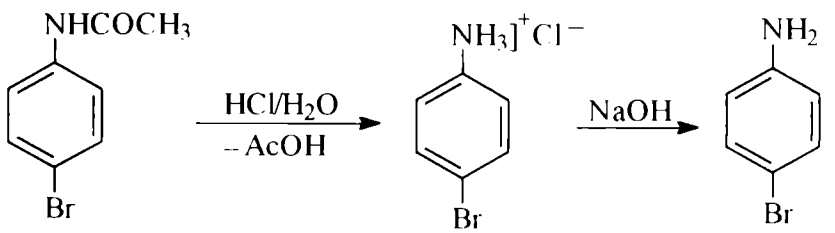
2. La hidroliza în cataliză acidă a acetatului de 3,5-dimetil-3-hexil, optic activ se obține 3,5-dimetil-3-hexanol racemic sau optic activ ?

3. Indicați produșii de hidroliză ai următorilor esteri:

a)  ; b)  ;

c)  ; d) 

5.4.6 Sinteza *p*-bromoanilinei



Reactivi

p-Bromoacetanilidă	10 g (47 mmoli)
Etanol	20 mL
Acid clorhidric conc.	13 mL
Soluție 5% de hidroxid de sodiu	

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 10 g *p*-bromoacetanilidă și 20 mL alcool etilic, care se aduce la fierbere și apoi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

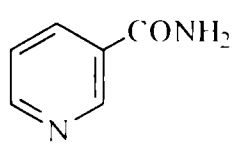
prin refrigerent se adaugă 13 mL acid clorhidric conc. Se continuă fierberea timp de 40-50 minute.

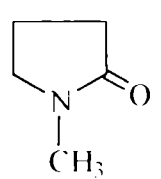
Conținutul balonului se transferă într-un balon Würtz adăugând și 100 mL apă și se distilă din balon aproximativ 60 mL lichid ce conține acetat de etil și excesul de alcool. Reziduul din balon se toarnă în 60 mL apă răcită cu gheață și apoi sub agitare puternică se alcalinizează până la pH = 8 cu o soluție de NaOH 5%. Substanța se separă inițial sub forma unui ulei, care prin răcire cristalizează și se poate filtra. Se spală cu apă și după uscare se obține p-bromoanilina cu p.t.= 65-66°C.

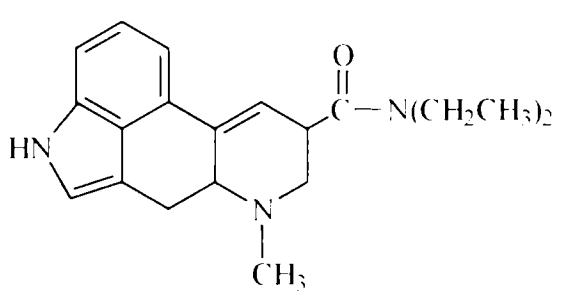
Întrebări

1. De ce nu se poate bromura direct anilina ?
2. Scrieți mecanismul saponificării *p*-bromoacetanilidei în mediu acid și în mediu bazic.
3. Indicați produșii de hidroliză ai următoarelor substanțe:

a) $HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CONH-\underset{\displaystyle CH_2C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3$ $\xrightarrow[HO^-]{H^+}$

b)  $\xrightarrow{H^+}$

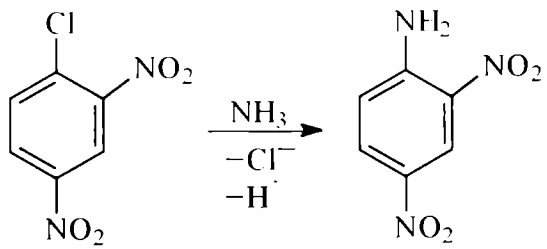
c)  $\xrightarrow{HO^-}$

d)  $\xrightarrow{HO^-}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.5 SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ AROMATICĂ

5.5.1 Sinteza 2,4-dinitroanilinei



Reactivi

2,4-Dinitroclorobenzen	2 g (0,01 moli)
Etanol 95%	55 mL
Amoniac conc.	20 mL

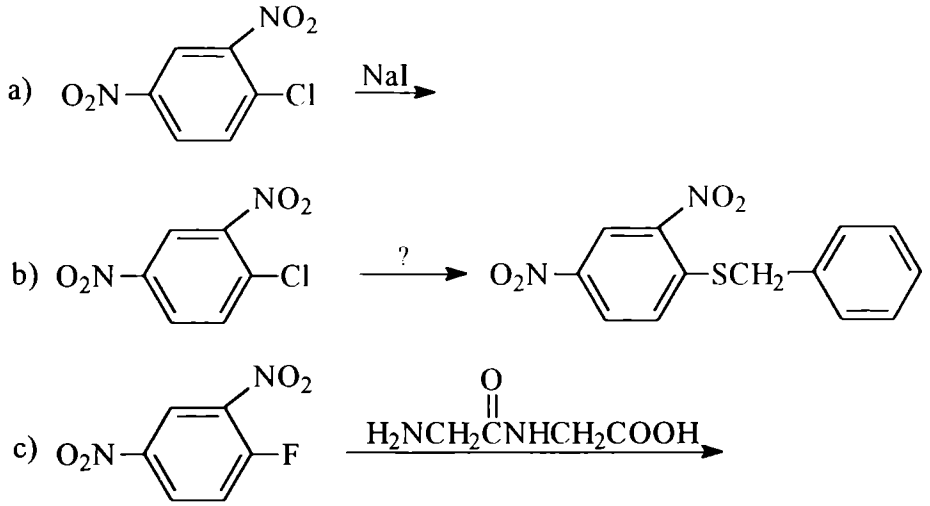
Mod de lucru

Intr-o instalație de reflux se dizolvă 2 g de 2,4-dinitroclorobenzen în 25 mL etanol; se adaugă apoi 10 mL amoniac 25% şi 2-3 bucățele de porțelan poros. Amestecul de reacție se refluxează 1 h, apoi se adaugă încă 10 mL amoniac şi se continuă refluxarea încă 30 minute. Se răceşte balonul într-o baie cu gheață până când apar cristale galbene ce se depun. Cristalele formate se filtrează la vid şi se spală cu 5 mL etanol rece. Recristalizarea se realizează din etanol astfel: se dizolvă produsul în cantitate minimă de etanol la fierbere, apoi se adaugă apă până la tulburarea soluției urmată de adăugarea de etanol până la clarificarea soluției. După răcire, cristalele formate se filtrează (p.t 176-180^{0}C).

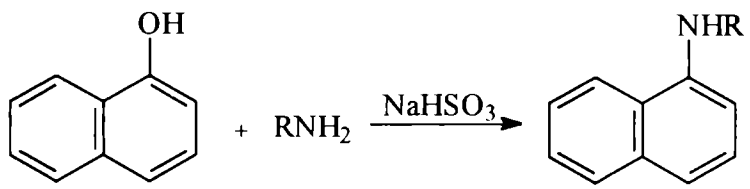
Întrebări

1. Indicați mecanismul reacției şi structura intermediarului.
2. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



3. Reacția Bucherer este un caz special de reacție de adiție-eliminare. Indicți mecanismul acestei transformări.

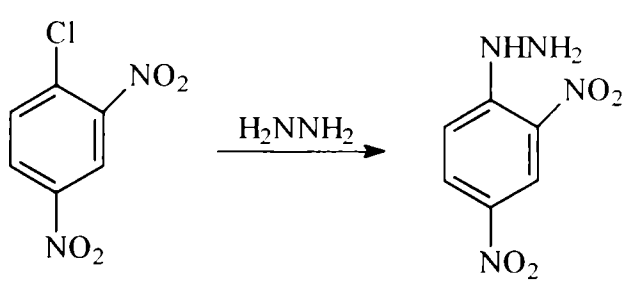


4. Pornind de la benzen sau toluen propuneți o metodă de sinteză a următorilor compuşi, indicând şi mecanismele de reacție corespunzătoare:

a) 3-iodofenol; b) 1,3-dibromo-5-nitrobenzen;

c) 3,4,5-tribromobenzonitril.

5.5.2 Sinteza 2,4-dinitrofenilhidrazinei



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi

Sulfat de hidrazină	3,5 g (27 mmoli)
2,4-Dinitroclorobenzen	5,05 g (24 mmoli)
Acetat de potasiu anhidru	8,5 g (87 mmoli)
Alcool etilic	46 mL
Apă	

Mod de lucru

Intr-un pahar de 100 mL ce conține o suspensie formată din 3,5 g sulfat de hidrazină fin pulverizată în 12,5 mL apă fierbinte, se adaugă sub agitare 8,5 g acetat de potasiu. Se fierbe amestecul timp de 5 minute, se răceşte la 70^0C, se adaugă 8 mL alcool etilic, iar după ce se filtrează la trompă se spală cu 8 mL alcool fierbinte. Se păstrează soluția de hidrazină filtrată pentru următoarea etapă a preparării.

Intr-un balon cu trei gâturi prevăzut cu refrigerent ascendent şi agitator magnetic se dizolvă 5,05 g 2,4-dinitroclorobenzen în 25 mL alcool proaspăt distilat, se adugă soluția de hidrazină preparată anterior şi se refluxează amestecul cu agitare timp de 1 h. Cea mai mare cantitate din produsul de condensare se separă în primele 10 minute. Se răceşte, se filtrează la vid şi se spală cu 5 mL alcool etilic cald (60^0C) pentru a îndepărta dinitroclorobenzenul nereacționat şi apoi cu 5 mL apă fierbinte. 2,4-Dinitrofenilhidrazina rezultată (~3 g) se topeşte la 191-192°C (cu descompunere). Se distilă jumătate din cantitatea de alcool filtrat şi se obține o a doua parte (~1,2 g) 2,4-dinitrofenilhidrazină care se recristalizează din alcool *n*-butilic (30 mL/g) sau dioxan (10 mL/g). Produsul recristalizat se topeşte la 200^0C (cu descompunere).

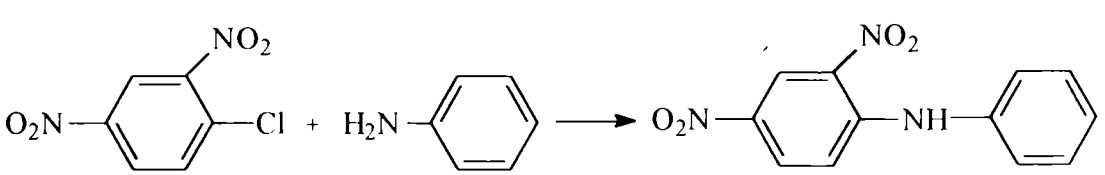
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întrebări

1. Unul dintre atomii de halogen din 1,2,4-triclorobenzen se poate substitui cu grupa OH sau OCH_3 la încălzire cu hidroxid de sodiu sau metoxid de sodiu. Explicați reactivitatea mai mare a acestui halogen pe baza structurii intermediarului de reacție.
2. Indicați cum se poate obține dehidrobenzenul (benzinul) şi cum reacționează acesta cu:

   a) ciclopentadiena; b) hexaclorociclopentadiena; c) furanul.
3. La tratarea 2-bromo-3-metilanisolului cu amidură de sodiu în amoniac lichid nu are loc nici o reacție chimică. Acest fapt constituie o dovadă pentru mecanismul eliminare-adiție. Explicați.
4. Reacția *o*-clorotoluenului cu amidura de potasiu în amoniac lichid conduce la un amestec de *o*- şi *m*-toluidină (izomerul *p*- nu se formează). In mod asemănător din *p*-clorotoluen se obține numai *m*- şi *p*-toluidină (fără izomer *o*-). In schimb *m*-clorotoluenul conduce prin tratare cu amidură de sodiu la toți cei trei izomeri. Reprezentați mecanismele acestor transformări precum şi structurile intermediarilor de reacție.

5.5.3 Sinteza 2,4-dinitrodifenilaminei



Reactivi

2,4-Dinitroclorobenzen	5 g (25 mmoli)
Anilina	5 mL (5 g, 54 mmoli)
Etanol 95%	50 mL

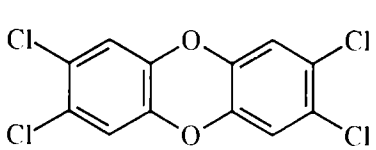
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

Intr-un pahar Erlenmeyer de 125 mL se adaugă la temperatura camerei, în porțiuni mici, timp de 5 minute, 5 g 2,4-dinitroclorobenzen la 5 mL anilină, dizolvată în 50 mL etanol. Amestecul de reacție se încălzeşte la 30 ^{0}C şi se agită la această temperatură timp de 15-30 minute. După răcire şi filtrare, produsul solid se spală pe pâlnia Büchner cu acid clorhidric diluat, apoi cu apă. 2,4-Dinitrodifenilamina se recristalizează din etanol sau clorobenzen (p.t.=154-156 ^{0}C).

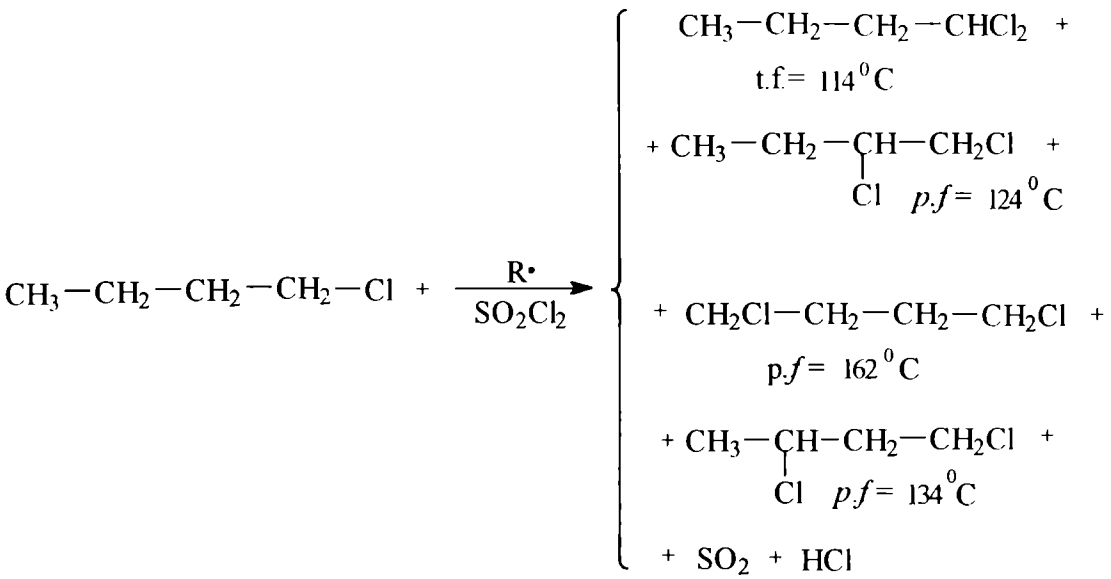
Întrebări

1. De ce este necesară spălarea 2,4-dinitrofenilaminei brute cu HCl diluat ?
2. La tratarea unei cetone cu *m*-dinitrobenzen şi EtO^-Na^+ în etanol (reacția Zimmermann) se formează pigmenți care pot fi determinați cantitativ prin spectroscopie UV-VIS. Ce reacție are loc? De ce diferitele tipuri de cetone formează pigmenți caracteristici diferiți?
3. Reacția 1,4-dinitro-2,6-dimetilbenzenului cu amoniac conduce la 4-nitro-2,6-dimetilanilină. Care este grupa fugace în această reacție de substituție? Cum poate fi explicată orientarea grupării amino?
4. Ierbicidul 2,4,5-T (acidul 2,4,5-triclorofenoxiacetic) se obține prin încălzirea 1,2,4,5-tetraclorobenzenului cu hidroxid de sodiu în metanol, urmată de reacția cu acid monocloracetic şi acidulare. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc şi specificați mecanismele corespunzătoare.
5. Un produs secundar al sintezei anterioare este 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD sau dioxina) care este foarte toxică şi nedegradabilă. Propuneți un mecanism pentru reacția de obținere a dioxinei:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.6.1 Clorurarea 1-clorobutanului



Reactivi

1-Clorobutan	25 mL (21,6 g; 0,23 moli)
Clorură de sulfuril (SO_2Cl_2)	8 mL (13,5 g; 0,1 moli)
Azoizobutironitril	0,2 g
Soluție 5% de bicarbonat de sodiu	40 mL

Mod de lucru

Intr-un balon de 100 mL se introduc 25 mL 1-clorobutan, 8 mL SO_2Cl_2 şi 0,1 g azoizobutironitril [2,2'-azo-bis-(2-metilpropionitril)]. Se adaptează un refrigerent prevăzut cu trapă de gaz şi se refluxează blând pe baie de apă 20 minute. Se răceşte, se ridică rapid refrigerentul şi se adaugă a doua porțiune de 0,1 g inițiator (azoizobutironitril), se mai refluxează 10 minute după care se răceşte. Se toarnă amestecul de reacție peste 50 mL apă într-o pâlnie de separare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Faza organică se spală de două ori cu câte 20 mL soluție de bicarbonat de sodiu 5%, după care se usucă pe clorură de calciu anhidră.

Amestecul obținut poate fi analizat gaz-cromatografic, sau se poate îndepărta 1-clorobutanul nereacționat prin distilare fracționată (până la 85 ^{0}C) iar reziduul se analizează gaz-cromatografic.

Întrebări

1. Indicați mecanismul reacției.

2. In ce proporție vor fi obținuti cei patru derivați halogenați ?

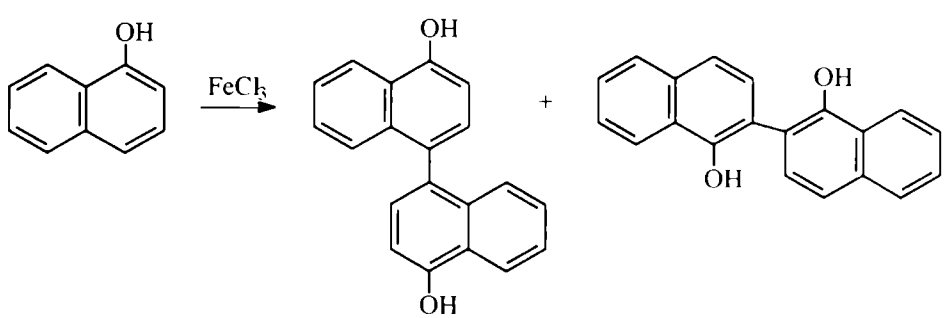
3. Precizați stereochimia produşilor de reacție obținuți la monoclorurarea (radicalică) a următorilor compuşi:

a) (R)-1,2-dicloropropan; b) (R)-2-clorobutan;

c) (S)-1-cloro-2-metilbutan.

4. Bromurarea radicalică a $C_6H_5CH_2D$ cu Br_2 prezintă efect izotopic cinetic. Explicați creşterea efectului izotopic cinetic pe măsură ce se îndepărtează HBr format în reacție.

5.6.2 Sinteza dihidroxidinaftolilor



Reactivi

α-Naftol	1 g (7 mmoli)
$FeCl_3$-soluție apoasă 5%	20 mL
Benzen	3,5 mL

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

Se dizolvă 1 g de α-naftol în 100 mL apă fierbinte. Amestecul se agită, se lasă temperatura să scadă la 80 ^{0}C şi se adaugă în 5-10 minute 20 mL soluție 5% de $FeCl_3$. Amestecul de reacție se agită 5 minute la 70-80^{0}C, se filtrează produsul şi se spală cu apă fierbinte pentru îndepărtarea α-naftolului nereacționat. Produsul obținut (~0,85 g) are p.t.=110-200 ^{0}C; acesta se refluxează cu 3,5 mL benzen timp de 5 minute şi se filtrează rapid fierbinte. Substanța solidă, spălată cu benzen fierbinte, după recristalizare din etanol-apă are p.t.= 297-300 ^{0}C.

Filtratele benzenice combinate se concentrează la presiune redusă, se adaugă 1 mL benzen rece şi se freacă cu o baghetă de sticlă. Precipitatul se filtrează rapid şi se spală din nou cu benzen rece. Prin recristalizare din etanol apos se obțin cristale cu p.t.=220-221 ^{0}C. Puritatea celor doi produşi se verifică prin CSS (eluare cu cloroform şi vizualizare cu o lampă UV).

Întrebări

1. Denumiți după IUPAC cei doi dihidroxidinaftoli izomeri.
2. Când se adaugă soluție de $FeCl_3$ în exces la α-naftol masa de reacție devine roşie. Ce reacție chimică a avut loc ?
3. Prin tratarea dihidroxidinaftolului (cu p.t.=220-221 ^{0}C) cu $ZnCl_2$ anhidră se formează un compus neutru cu formula moleculară $C_{20}H_{12}O$ (I), în condițiile în care produsul cu p.t.=297-300 ^{0}C nu se modifică. Compusul cu temperatura ridicată la tratarea cu $FeCl_3$ formează un amestec de $C_{20}H_{12}O_2$ (II) şi $C_{20}H_{10}O_2$ (III) în timp ce produsul cu p.t.= 200 ^{0}C nu reacționează. Atribuiți structurile celor doi dihidroxidinaftoli izomeri şi ale compuşilor I, II, III.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.6.3 Sinteza radicalului liber trifenil metil

$$(C_6H_5)_3CCl \xrightarrow[C_6H_6]{Zn} (C_6H_5)_3C^{\bullet} + \text{dimer}$$

Reactivi

Clorotrifenilmetan	2 g (7 mmoli)
Benzen	20 mL
Zinc pulbere	5 g

Mod de lucru

Intr-un vas cu dop rodat se dizolvă 2 g clorotrifenilmetan pur (incolor) în 20 mL benzen. Se adaugă 5 g pulbere de zinc şi se agită energic 5 minute.

Soluția se colorează în galben-portocaliu (datorită prezenței radicalului trifenilmetil colorat alături de dimerul incolor). Cu această soluție se face recunoaşterea: 20 mL soluție limpede se agită într-o eprubetă. Soluția devine incoloră după care se colorează din nou.

Întrebări

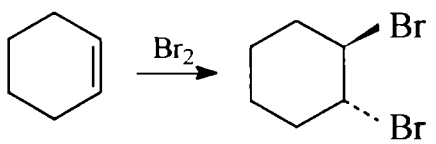
1. Cum se explică stabilitatea radicalului trifenilmetil ?
2. Ce structură are dimerul (incolor) ?
3. De ce se decolorează soluția în aer şi apoi se colorează din nou ? Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. REACȚII DE ADIȚIE

6.1. ADIȚII LA LEGĂTURA C=C

6.1.1 Sinteza 1,2-dibromociclohexanului



Reactivi

Ciclohexenă	2,3 mL (1,9 g, 23 mmoli)
Brom	1,3 mL (4 g, 25 mmoli)
Cloroform	13 mL

Mod de lucru

Intr-un balon cu trei gâturi prevăzut cu refrigerent ascendent, termometru şi pâlnie de brom se introduc 2,3 mL ciclohexenă şi 3 mL cloroform. Amestecul de ciclohexenă şi cloroform se răceşte cu gheață şi sare la –5 ^{0}C după care se picură treptat şi sub agitare soluția de brom în cloroform (1,3 mL Br_2 în 10 mL $CHCl_3$) astfel încât temperatura să nu depăşească –1 ^{0}C. Culoarea bromului dispare instantaneu şi abia către sfârşitul reacției se poate pune în evidență bromul cu hârtie iod-amidonată.

După terminarea reacției de adiție masa de reacție se distilă; la început distilă solventul la presiune normală, apoi la presiune redusă 1,2-dibromo-ciclohexanul (p.f. = 96-98 ^{0}C/12 mmHg).

Întrebări

1. Indicați mecanismul reacției de adiție a bromului la ciclohexenă şi stereochimia produsului de reacție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice, denumiți şi indicați stereochimia produşilor de reacție în cazul adiției bromului la:

   a) (E)-1,2-dideuterioetenă ; b) (Z)- 1,2-dideuterioetenă.

3. La tratarea propenei cu un amestec de Br_2 şi NaCl se izolează doar un bromocloropropan. Indicați structura produsului de reacție şi modul de obținere al acestuia.

4. La tratarea stirenului cu un amestec de Br_2 şi CH_3COOH anhidru se obțin doi produşi de reacție. Indicați structura acestora şi modul în care se obțin.

5. Specificați stereochimia produşilor rezultați în următoarele reacții chimice:

   a) *cis*-2-pentenă + Cl_2 ; b) 1-metilciclohexenă + Br_2 ;

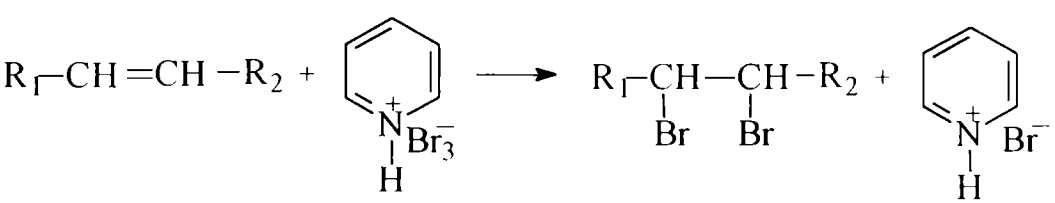
   c) mircen + Cl_2

6. Cum se pot realiza următoarele transformări chimice ?

   a) 1-clorobutan ⟶ 1,2-diclorobutan ;

   b) 1-bromobutan ⟶ 2-bromobutan.

6.1.2. Reacția alchenelor cu perbromura bromhidratului de piridiniu



Bromhidratul perbromurii de piridinium este un produs comercial solid, inodor, care serveşte ca sursă de brom molecular (Br_2) în prezența unei alchene sau a altui substrat electrofil, chiar dacă este relativ insolubil în mulți solvenți organici. Produsul este destul de stabil în timp şi mult mai uşor de manipulat decât bromul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi

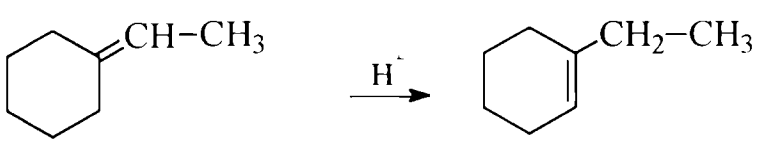
Perbromură de piridiniu	0,32 g (1 mmol)
Ciclohexenă	
Acid acetic glacial	2 mL

Mod de lucru

Intr-un pahar Erlenmeyer se suspendă 0,32 g perbromură de piridiniu în 2 mL acid acetic. (Atenție! Reactivul provoacă o uşoară înroşire a pielii). Se agită (magnetic) amestecul şi se adaugă ciclohexena în picături până la consumarea reactivului (se notează cantitatea de ciclohexenă). Masa de reacție obținută se diluează cu apă când precipită 1,2-dibromociclohexanul şi apoi se purifică produsul de reacție după cum s-a indicat anterior (p. 87).

Întrebări

1. Trasați diagrama energetică a reacției de adiție a HBr la 1-pentenă: una dintre curbe să indice formarea 1-bromopentanului iar cealaltă a 2-bromopentanului.
2. Etilidenciclohexanul la tratare cu un acid tare se izomerizează la 1-etil-ciclohexenă:



Propuneți mecanismul acestei transformări.

3. La adiția hidracizilor la alchene, reactivitatea creşte în ordinea:

$$R_2C{=}CH_2 > R{-}CH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2$$

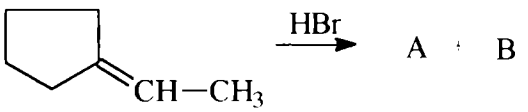
Explicați.

4. La tratarea cu acizi tari la 25 °C, fie a *cis*-2-butenei, fie a *trans*-2-butenei se formează un amestec de *trans*-2-butenă (74%), *cis*-2-butenă (23%) şi

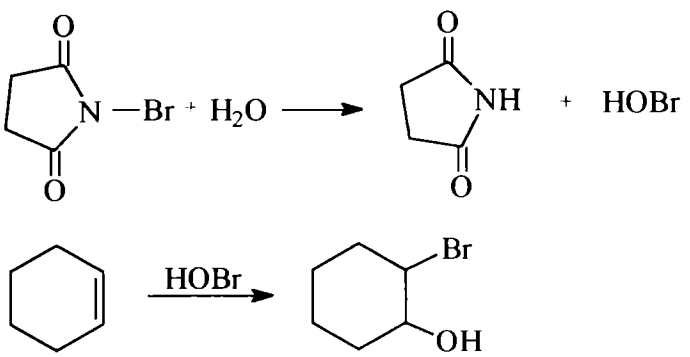
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1-butenă (3%). Acelaşi lucru se observă şi la tratarea 1-butenei cu acizi tari. Propuneți un mecanism şi explicați.

5. Ce produşi se obțin în următoarea reacție chimică?



6.1.3 Reacția alchenelor cu acidul hipobromos



Reactivi

N-Bromosuccinimidă	178 mg (1 mmol)
Ciclohexenă	1 mL (820 mg, 1 mmol)
Acid sulfuric conc.	0,05 mL
Dioxan	1 mL

Mod de lucru

Intr-un balon se dizolvă 178 mg N-bromosuccinimidă în 0,5 mL dioxan sau tetrahidrofuran. Se adaugă apoi o soluție formată din 1 mL de ciclohexenă şi 0,5 mL dioxan sau tetrahidrofuran. Intr-o eprubetă se adaugă ~ 0,05 mL (o picătură) acid sulfuric concentrat în 0,2 mL apă rece. Se transferă soluția acidă peste prima soluție. Amestecul rezultat se diluează cu apă până la separarea produsului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întrebări

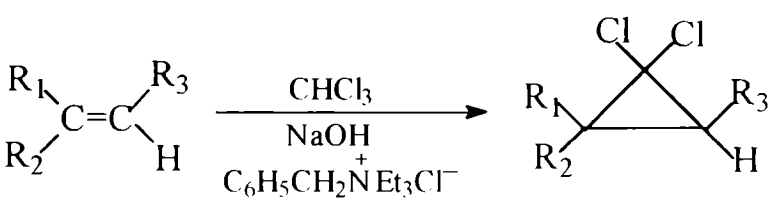
1. Indicați mecanismul reacției și produșii obținuți în cazul reacției alchenelor cu N-bromosuccinimidă în CCl_4 și în prezența luminii.
2. In urma reacției dintre ciclopentenă și Br_2 în soluție apoasă de N-clorosuccinimidă se obține un amestec format din *trans*-1,2-dibromociclopentan, *trans*-bromhidrina ciclopentenei și *trans*-1-bromo-2-clorociclopentan. Propuneți un mecanism care să explice formarea ultimului compus.
3. Indicați conformația privilegiată a produșilor de reacție majoritari obținuți la tratarea 1-*t*-butilciclohexenei cu:

   a) Br_2 în CCl_4 ; b) Br_2 în H_2O ; c) ICl
4. In cazul adiției hidracizilor la alchene pot avea loc transpoziții ale carbocationilor intermediari. Pentru fiecare din următoarele reacții chimice indicați produșii de reacție:

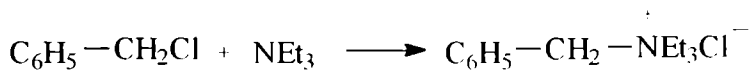
   a) 3,3-dimetil-1-butenă + HI ; b) stiren + HCl ;

   b) 3-metil-1-butenă + HCl ; d) 4,4-dimetil-2-pentenă + HCl .

6.1.4. Adiția carbenelor la dubla legătură



6.1.4.1 Sinteza catalizatorului



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

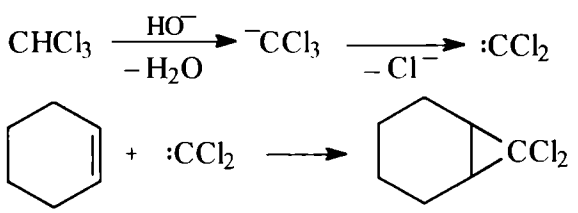
Reactivi

Clorură de benzil	12,6 g (0,1 moli)
Trietilamină	13.9 mL (10,1 g, 0,1 moli)
Benzen anh.	30 mL

Mod de lucru

Se refluxează o oră pe baia de apă amestecul de reacție format din clorura de benzil, trietilamină şi benzen, apoi se răceşte şi se filtrează. Filtratul se triturează cu acetonă (Rd.≅ 90%, ~20 g).

6.1.4.2 Adiția diclorocarbenei la ciclohexenă



Reactivi

Clorură de benziltrietilamoniu	40-50 mg
Cloroform	1,7 mL (2,5 g, 21 mmoli)
Ciclohexenă	2 mL (1,64 g, 20 mmoli)
Soluție 50% de hidroxid de sodiu	4 mL

Mod de lucru

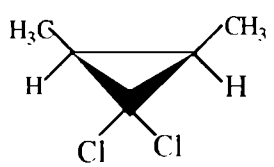
Intr-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent ascendent, termometru şi pâlnie de picurare se introduce un amestec format din 2 mL ciclohexenă, 1,7 mL cloroform şi 4 mL soluție apoasă 50% de hidroxid de sodiu; se adaugă apoi 40-50 mg clorură de benziltrietilamoniu. Masa de reacție se agită energic şi se observă creşterea temperaturii la început lent, apoi rapid.Temperatura se menține între 50-60 ^{0}C agitând pasta obținută. După

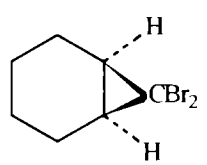
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

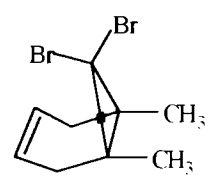
aproximativ 10 minute de la încetarea reacției exoterme se lasă amestecul de reacție să se răcească lent şi apoi se diluează cu 10 mL apă. Amestecul bifazic se trece într-o pâlnie de separare; balonul de reacție se spală cu 5 mL diclorometan şi se adaugă în pâlnia de separare. Se separă cele 2 straturi iar stratul apos se extrage încă o dată cu 5 mL diclorometan care se adaugă stratului organic de la prima separare. Soluția organică se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După filtrarea agentului de uscare se îndepărtează diclorometanul, cloroformul şi ciclohexena prin distilare, apoi se distilă produsul de reacție (p.f.= 190-200 ^{0}C).

Întrebări

1. Indicați mecanismul formării diclorocarbenei din cloroform în mediu bazic.
2. Diclorocarbena poate fi generată şi în prezența tetracloretilenei, dar nu reacționează cu aceasta. De ce ?
3. Indicați cele două structuri posibile ale compusului obținut din reacția diclorocarbenei cu 1Z,5Z-ciclooctadiena. Practic se obține un singur izomer. Care este acesta ? Argumentati răspunsul.
4. Cum pot fi sintetizați următorii compuşi ?

a) 

b) 

c) 

5. Comparați spectrul ^{1}H-RMN al substanței sintetizate cu spectrul corespunzător din Anexă.

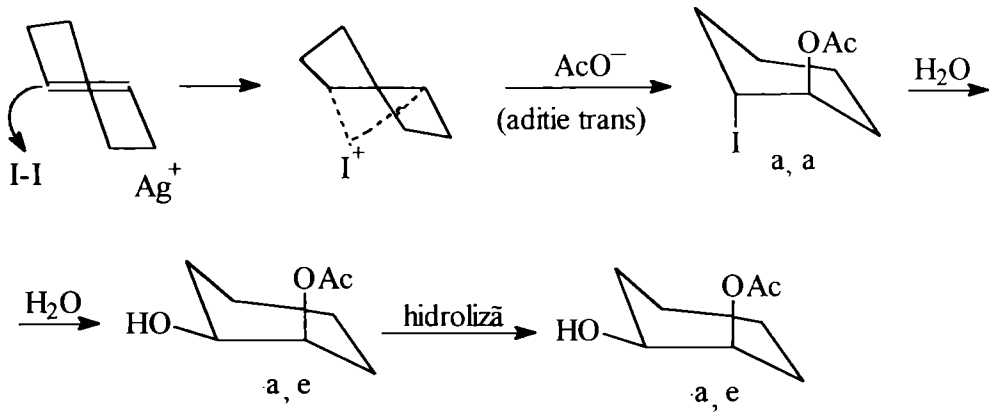
6.1.5 Sinteza *cis*-1,2- ciclohexandiolului

cis-1,2-Ciclohexandiolul se poate obtine prin tratarea ciclohexenei cu permanganat de potasiu (reactiv Baeyer) datorită formării intermediare a esterului manganic ciclic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Randamentul acestei reacții este foarte mic deoarece diolul este mai departe degradat de $KMnO_4$.

Un procedeu mai eficient utilizează iod şi acetat de argint, reacția decurgând printr-un intermediar de tip ion de iodoniu:



Intermediarul de tip iodoniu suferă o solvoliză în acid acetic conducând la *trans*-iodoacetat (a,a) care la hidroliză suferă o inversie Walden şi formează cu randament mare *cis*-diol monoacetat (a,e) şi respectiv *cis*-diol (a,e).

Reactivi şi aparatură

Ciclohexenă	34,2 mL (4 g, 41,55 mmoli)
Iod	11,7 g (41 mmoli)
Acetat de argint	16 g (96 mmoli)
Acid acetic	150 mL
Sol. etanolică 18% de hidroxid de potasiu	25 mL

Mod de lucru

Intr-un balon de 250 mL cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic şi termometru ce ajunge până la fundul balonului, se introduc sub agitare energică 16 g acetat de argint, 150 mL acid acetic glacial şi 34,2 mL ciclohexenă. Se adaugă apoi 11,7 g de iod în porțiuni mici (în ~ 30 minute) şi apoi 0,7 mL apă. Se continuă agitarea şi se menține temperatura lichidului la 90-95 °C circa 2-3 ore. Masa de reacție se răceşte şi se filtrează pentru a separa

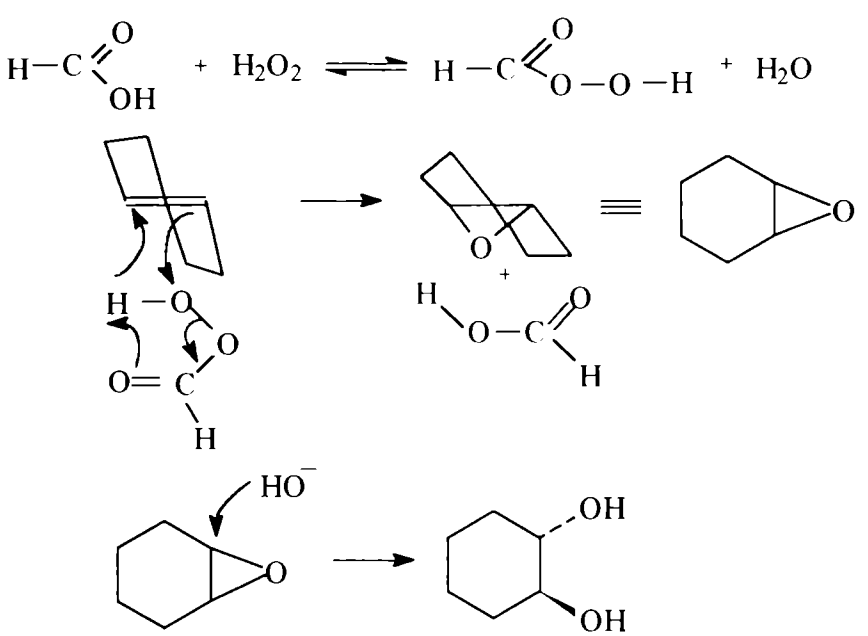
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

precipitatul de iodură de argint (se pune la resturi pentru recuperare). Filtratul se evaporă la rotavapor până la obținerea unui ulei închis la culoare ce reprezintă diacetatul *cis*-diolului. Acest ulei se distilă la presiune redusă şi se colectează *cis*-dioldiacetatul la 120 °C/15 mmHg; se reţin câteva picături de produs din această fracţie pentru măsurarea indicelui de refracţie.

Restul de diacetat se dizolvă în 25 mL hidroxid de potasiu 18% în etanol şi se refluxează 1 oră. Soluţia se evaporă la sec şi reziduul se extrage de 2-3 ori cu eter etilic. Se reunesc extractele eterice, se îndepărtează eterul la rotavapor şi se obţine *cis*-1,2-ciclohexandiolul care poate fi recristalizat din puţină tetraclorură de carbon. Se obţin astfel ~3,2 g (Rd.=65%) produs solid cu p.t.= 97-98 °C.

6.1.6 Sinteza *trans* -1,2-ciclohexandiolului

1,2-*trans*-Ciclohexandiolul se prepară prin tratarea olefinei cu acid performic (obţinut din H_2O_2 şi HCOOH) pentru a obţine epoxiciclohexanul. Ciclul epoxidic se deschide la tratare cu baze; atacul nucleofil al bazei determină o inversie Walden la atomul de carbon obţinându-se astfel un *trans*-diol:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi

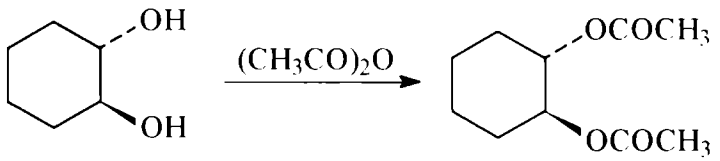
Ciclohexenă	5 mL (4 g, 0,05 moli)
Acid formic 88%	30 mL
Apă oxigenată 30%	7 mL
Hidroxid de sodiu	4 g

Mod de lucru

Intr-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic şi termometru ce ajunge până la fundul balonului, se introduc 7 mL apă oxigenată şi 30 mL acid formic 88%. Se agită 10 minute timp în care se introduc 5 mL ciclohexenă, menținând temperatura amestecului la 40-45 ^{0}C, cu o baie de răcire dacă este nevoie. După adăugarea ciclohexenei amestecul de reacție se menține la 40 ^{0}C timp de 45 minute, după care se îndepărtează apa şi o mare parte din acidul formic cu ajutorul rotavaporului menținând temperatura sub 50 ^{0}C. Reziduul conține epoxiciclohexan care nu necesită separare. Balonul se răceşte şi masa de reacție se alcalinizează adăugând cu atenție şi în porțiuni o soluție formată din 4 g hidroxid de sodiu în 8 mL apă. Amestecul obținut se încălzeşte la 45 ^{0}C timp de 10 minute pentru a definitiva reacția şi se extrage de trei ori cu câte 10 mL acetat de etil. Extractele se reunesc şi se evaporă solventul până când produsul se solidifică. Soluția se răceşte şi se filtrează obținându-se ~3,3 g (Rd.= 55%) cristale incolore de *trans*-1,2-ciclohexandiol cu p.t.= 101-102 ^{0}C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.1.7 Sinteza *trans* -1,2-ciclohexandioldiacetatului

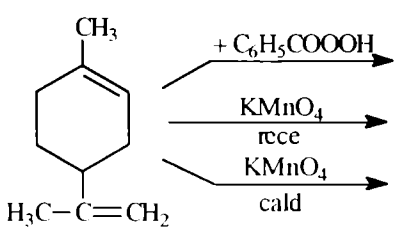


Mod de lucru

Se dizolvă 2 g *trans*-1,2-ciclohexandiol (obținut anterior) în 5 mL anhidridă acetică şi se încălzeşte amestecul de reacție pe baie de apă timp de 15 minute. Excesul de anhidridă acetică şi acid acetic se îndepărtează la rotavapor iar reziduul uleios se distilă într-un aparat semimicro de distilare colectând *trans*-1,2-ciclohexan-dioldiacetatul cu p.f.=120 ^{0}C/15 mmHg. Se reţin câteva picături din mijlocul de distilare pentru determinarea indicelui de refracție.

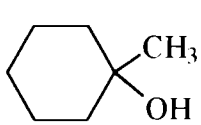
Întrebări

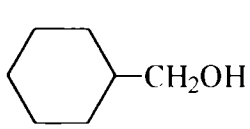
1. Reprezentați cei doi ciclohexandioli izomeri. Ce relație stereochimică există între ei ?
2. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice:

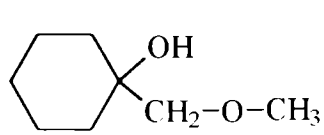


(±) limonen

3. Indicați mecanismul reacției oxidării Z şi E stilbenului cu $KMnO_4$ în mediu apos.
4. Scrieți conformerii izomerilor *cis* şi *trans* ai ciclohexandiolilor izomeri. Indicați în fiecare caz care este conformerul privilegiat şi explicați cauza existenței acestuia.
5. Cum s-ar putea prepara următorii produşi din metilenciclohexenă:

a) 

b) 

c) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Regula Anwers-Skita

- *Punctele de fierbere, densitățile și indicii de refracție ai izomerilor* ***cis*** *sunt ceva mai mari decât valorile corespunzătoare izomerilor* ***trans***.

Acest fapt, a fost observat pentru prima dată de Anwers si Skita* care au propus utilizarea acestei constatări pentru atribuirea configurației unei perechi de izomeri (pe baza determinărilor efectuate în stare lichidă).

S-au constatat unele excepții de la regulă** pentru compușii în care izomerul *cis* este termodinamic mai stabil decât *trans* (cazul 1,3-dimetilciclohexanului). De aceea regula Anwers-Skita s-a reformulat astfel:

- *Punctele de fierbere, densitățile si indici de refracție sunt mai mari pentru izomerul mai putin stabil.*

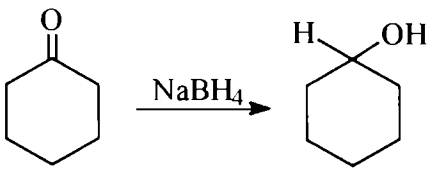
Fondul regulii Anwers-Skita este cu probabilitate următorul: molecula izomerului mai puțin stabil conține substituenții mai aproape unul de altul, mai compact și astfel ocupă spațiu mai mic rezultând densitate mai mare în stare lichidă ceea ce determină și o apropiere mai mare a moleculelor între ele. Astfel, forțele de atracție intramoleculare sunt ceva mai mari și ca o consecință punctul de fierbere crește, el fiind o măsură a energiei necesare separării moleculelor.

Densitatea mai mare rezultă ca urmare a interacțiilor mai mari dintre molecule. Pe de altă parte raza luminoasă ce le traversează își reduce viteza ceea ce se traduce prin creșterea indicelului de refracție *n*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2. ADIȚII LA LEGĂTURA C=O

6.2.1 Reducerea ciclohexanonei cu borohidrură de sodiu



Reactivi

Ciclohexanonă	10,3 mL (9,8 g, 0,1 moli)
Borohidrură de sodiu	1,5 g (0,04 moli)
Hidroxid de sodiu 10%	0,25 mL (~5 picături)
Acid clorhidric 6 N	10 mL

Atenție! *Operația se execută la nișă deoarece din reacție se degajă hidrogen.*

Mod de lucru

Intr-un pahar Erlenmeyer ce conține 30 mL apă şi 0,25 mL (~ 5 picături) soluție de NaOH 10% răcită cu apă şi gheață se introduc sub agitare energică 1,5 g $NaBH_4$, apoi 10,3 mL ciclohexanonă, menținând temperatura sub 40^0C. După ce s-a terminat adăugarea reactantului (5-10 minute) se îndepărtează baia de gheață, continuând agitarea încă 10 minute la temperatura camerei. Sub agitare se adaugă apoi lent 10 mL HCl 6 N. Degajarea de gaz (hidrogen) este destul de energică dar poate fi controlată prin viteza de adăugare a acidului.

După ce s-a adăugat întreaga cantitate de acid se verifică cu hârtie indicatoare aciditatea mediului (pH~7). Amestecul de reacție se saturează cu 10 g NaCl, apoi se transferă într-o pâlnie de separare. Vasul de reacție se clăteşte cu 10 mL apă care se adaugă în soluția din pâlnie. Se agită cu grijă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

apoi se separă cele două straturi. Stratul apos se extrage de 2 ori cu câte 15 mL eter etilic. Straturile organice, cel inițial şi extractul eteric, se unesc, se usucă pe sulfat de magneziu anhidru, apoi se supun distilării la presiune normală colectând fracția cu p.f.=155-156 ^{0}C.

Întrebări

1. Hidrura de sodiu este o sursă de ioni hidrură (H^-). De ce acest compus nu este un agent reducător efectiv pentru transformarea ciclohexanonei în ciclohexanol? Ce altă reacție poate avea loc la tratarea ciclohexanonei cu hidrură de sodiu ?
2. $LiAlH_4$ este un reactiv foarte bun pentru reducerea cetonelor la alcooli. De ce nu se utilizează în condițiile reacției descrise mai sus?
3. De ce raportul molar $NaBH_4$: cetonă nu este unitar ?
4. De ce este necesară saturarea soluției cu NaCl ?
5. La reducerea (R)-3-fenil-2-pentanonei cu $NaBH_4$ au fost separate cromatografic două fracțiuni ce conțin fiecare câte un izomer optic activ. Indicați structura acestora şi relația dintre ei.
6. Atribuiți absorbțiile de la 3400 şi 1063 cm^{-1} din spectrul IR al ciclohexanolului şi comparați spectrele RMN ale cetonei şi alcoolului (v. Anexa).

6.2.2 Sinteza dibenzilului (reducerea Clemmensen)

$$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 \xrightarrow{Zn(Hg)} C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

Reactivi

Benzil	7 g (0,033 moli)
Zinc amalgamat*	30 g
HCl : H_2O (1:1, v:v)	100 mL

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

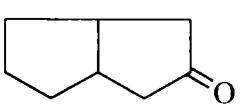
Intr-un balon cu fund rotund se refluxează timp de 4-5 ore un amestec de 7 g benzil, 30 g zinc amalgamat şi 100 mL HCl (1:1, v/v), adăugând la fiecare oră câte 5 mL acid clorhidric conc. Se decantează la cald soluția, iar după răcire, produsul de reacție se separă prin filtrare, apoi se spală de câteva ori cu apă. Substanța rezultată se recristalizează din alcool etilic 95%. Se obțin ~ 5 g compus cu p.t.=50-52 ^{0}C (p.f.=289 ^{0}C).

***Observație**

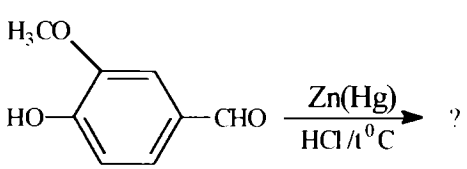
Prepararea zincului amalgamat: 50 g tablă de zinc tăiată în foite subțiri (se poate folosi şi pulbere de zinc sau granule mărunte) se tratează cu o soluție de 5 g clorură de mercur(II) în 75 mL apă, la care se adaugă 2,5 mL HCl conc. Se agită continuu timp de 5 minute, se decantează iar zincul amalgamat se spală cu apă.

Întrebări

1. Ce agenți reducători ai grupei carbonil cunoaşteți ? Indicați produşii de reacție în cazul reducerii cu fiecare dintre aceştia a următorului compus:

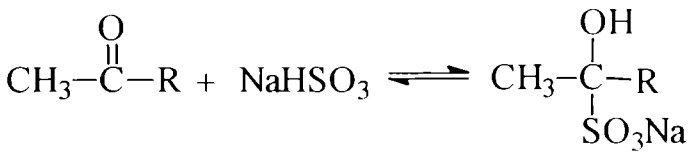


2. Ce produs se obține în cazul următoarei reduceri Clemmensen ?



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2.3 Determinarea constantei de echilibru a reacției de adiție a bisulfitului de sodiu la compuși carbonilici



$$K = \frac{[CH_3-CR(OH)-SO_3Na]}{[CH_3-CO-CH_3] \cdot [NaHSO_3]}$$

Aldehidele şi cetonele reacționează reversibil cu $NaHSO_3$ când rezultă compuşi de adiție.

Constantele de echilibru ale acestor reacții pot fi determinate prin metode analitice. In cazul de față se utilizează metoda volumetrică (titrarea iodometrică). Ionul bisulfit este oxidat uşor de ionul triiodură la sulfat, în timp ce aducții bisulfitici ai compuşilor carbonilici nu se oxidează:

$$HSO_3^- + I_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 3I^- + 3H^+$$

Reactivi

Acetaldehidă	soluție 0,2 N în etanol-apă 10%
Acetonă	soluție 0,2 N în etanol-apă 10%
Butanonă	soluție 0,2 N în etanol-apă 10%
$NaHSO_3$	soluție 0,2 N
I_2/KI	soluție 0,1 N
Amidon	soluție 0,1%

Mod de lucru

Intr-un flacon Erlenmeyer (125 mL) se pipetează 20 mL din soluția 0,2 N a acetaldehidei în etanol-apă 10% şi 20 mL soluție de $NaHSO_3$ 0,2 N. Se închide flaconul şi se introduce într-o baie cu gheață. După 20, 40 şi 60 minute se iau câte 10 mL din amestecul de reacție şi se titrează la 0°C cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluție de iod în iodură de potasiu 0,1 *N* în prezența amidonului până la albastru.

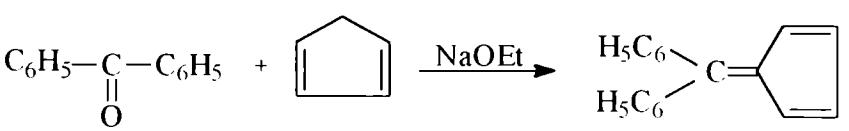
Se repetă determinările pentru acetonă şi butanonă.

Raportați procentul aldehidei sau cetonei transformate în compus bisulfitic în funcție de timp şi constantele de echilibru pentru aceste adiții.

Întrebări

1. Care este greutatea echivalentă a iodului în soluția de triiodură ?
2. Câte grame de butanonă sunt necesare pentru 1 L de soluție 0,1 N ?
3. Care factor prezintă importanța cea mai mare în determinarea constantelor de echilibru pentru adiția $NaHSO_3$ la acetaldehidă, acetonă şi butanonă ?
4. Intr-o oră, ciclohexanona formează cu un echivalent de $NaHSO_3$ 35% aduct, iar 3-pentanona numai 2%. De ce ?

6.2.4 Sinteza 6,6-difenilfulvenei



Reactivi

Ciclopentadienă	2 mL
Benzofenonă	4,4 g (24 mmoli)
Sodiu	0,55 g
Etanol	30 mL

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

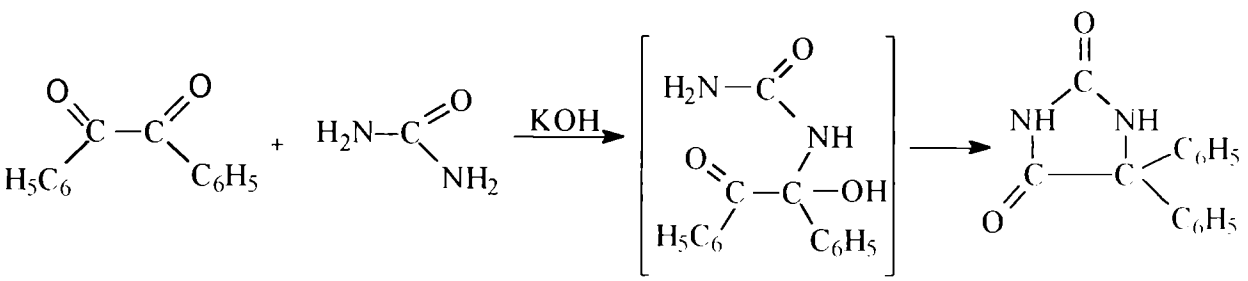
Mod de lucru

O soluție obținută din 0,55 g sodiu în 10 mL etanol se introduce într-un balon în care se găsesc 2 mL ciclopentadienă proaspăt distilată, 4,4 g benzofenonă şi 20 mL etanol. Amestecul de reacție se încălzeşte pe baie de apă timp de 30 minute, după care se lasă să se răcească lent. Cristalele obținute se filtrează şi se spală apoi cu etanol absolut. Prin recristalizare din etanol se obține un produs de culoare roşie (p.t. = 81-82^{0}C).

Întrebări

1. La condensarea acetonei cu ciclopentadiena în soluție metanolică bazică, pe lângă 6,6-dimetilfulvenă, se obțin şi produşii cu formulele moleculare $C_{11}H_{14}$ si $C_{11}H_{16}O$. Ce structuri au acesti produşi ?
2. La condensarea benzofenonei cu ciclopentadienă în condiții blânde, produsul principal are formula $C_{18}H_{16}O$. Propuneți structurile posibile pentru acesta.
3. Explicați: a) stabilitatea ciclopentadienei; b) de ce ciclopentadiena are caracter acid ?
4. Ciclopentadiena reactionează cu sodiul în tetrahidrofuran în atmosferă de azot, când se obține ciclopentadienil sodiu $Na^+C_5H_5^-$. De ce soluția etanolică bazică este mai convenabilă pentru reacția de mai sus ? In ce condiții se formează preferențial ciclopentadienil sodiu ?

6.2.5 Sinteza 5,5-difenilhidantoinei



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi

Benzil	2 g (10 mmoli)
Uree	1,2 g (20 mmoli)
Hidroxid de potasiu	3,3 g (50 mmoli)
Etanol	20 mL

Mod de lucru

Se refluxează timp de 2 ore un amestec format din 2 g benzil, 1,2 g uree, 20 mL etanol şi 3,3 g KOH în 4 mL apă.

Amestecul de reacție se răceşte, iar produsul solid se filtrează pe filtru cutat. Filtratul se răceşte cu gheață şi se adaugă lent acid sulfuric 6 N până la pH ~ 3. Se filtrează şi dacă este necesar se recristalizează din etanol (p.t.=295-300^{0}C).

Întrebări

1. Indicați mecanismul acestei reacții specificând rolul hidroxidului de potasiu.
2. Indicați structurile următorilor compuşi heterociclici:

a) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2NNH_2 \xrightarrow{t^0C} A\ (C_6H_{10}N_2) \xrightarrow{O_2} B\ (C_6H_8N_2)$

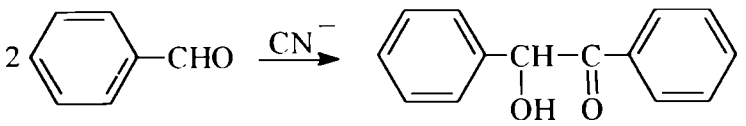
b) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-NH_2 + (CH_3)_2C=O \xrightarrow{HO^-} D\ (C_6H_9N)$

c) $C_6H_5-NH-NH_2 + CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 \longrightarrow E\ (C_{10}H_{10}ON_2)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2.6 Sinteza benzoinei

Metoda 1



Reactivi

Benzaldehidă pură	5 mL (5,3 g, 0,05 moli);
Alcool etilic 96 %	10 mL
Cianură de potasiu	0,5 g (0,077 moli)

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 5 mL benzaldehidă pură*, 10 mL alcool etilic 96 % şi o soluţie de 0,5 g cianură de potasiu** în 7,5 mL de apă. Amestecul se încălzeşte pe baie de apă timp de 30 minute. După răcire, benzoina formată se filtrează la trompă, se spală bine pe filtru cu apă şi apoi se usucă. Se obţin cca. 4 g benzoină. Prin recristalizare din alcool etilic se obţin cristale incolore cu p.t. = 136-137 ^{0}C.

Observaţii

*Pentru purificarea benzaldehidei se procedează astfel: se introduce benzaldehida într-o pâlnie de separare şi se spală cu o soluţie de carbonat de sodiu 10 % până nu se mai degajă bioxid de carbon. Benzaldehida se separă, se spală, se usucă pe sulfat de magneziu anh. sau clorură de calciu anh., adăugând un vârf de spatulă de hidrochinonă. Se filtrează agentul de uscare şi apoi se distilă. Benzaldehida are p.f. = 179^{0}C (p.f.$_{25\ mm\ Hg}$ = 79^{0}C, p.f.$_{15\ mm\ Hg}$ = 69^{0}C). In distilat se adaugă hidrochinonă pentru a împiedica oxidarea.

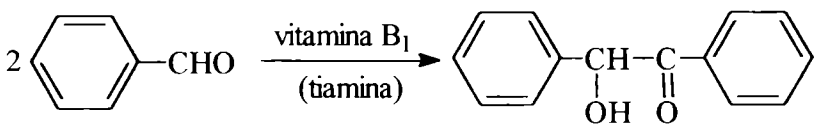
Se recomandă o atenţie deosebită la manipularea cianurii de potasiu, deoarece este un compus **foarte toxic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întrebări

1. Scrieți mecanismul condensării benzoinice.
2. Se poate realiza condensarea benzoinică cu CuCN ?
3. Ce reacție suferă acetaldehida în prezența cianurior alcaline ?
4. Indicați ce se formează dacă se tratează benzoina cu HCN. Ținând seama că unul din intermediari este comun, explicați mersul diferit al celor două reacții.

Metoda 2



Reactivi

Benzaldehidă	2 mL (2,12 g, 2 mmoli)
Clorhidrat de tiamină (vit. B_1)	0,35 g (1 mmol)
Etanol	3-3,5 mL
NaOH 3*M*	

Mod de lucru

Intr-un balon se dizolvă 0,35 g clorhidrat de tiamină (vit. B_1) în 0,75 mL apă. Se adaugă 3-3,5 mL etanol răcind cu gheață soluția rezultată. Se agită uşor soluția de tiamină şi se adaugă treptat 0,75 mL soluție rece de NaOH 3*M* (timp de cca. 10 min). Se adaugă ~ 2mL benzaldehidă, se agită şi se verifică pH-ul. Dacă pH < 8 se mai adaugă soluție NaOH 3*M* până când pH = 8-9. (dacă pH-ul este prea mic tiamina nu este ionizată şi condensarea nu va avea loc).

Se încălzeşte masa de reacție timp de 1 oră la 60-70 ^{0}C, pe baie de apă după care se răceşte la temperatura camerei, apoi cu gheață până la 10^{0}C,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

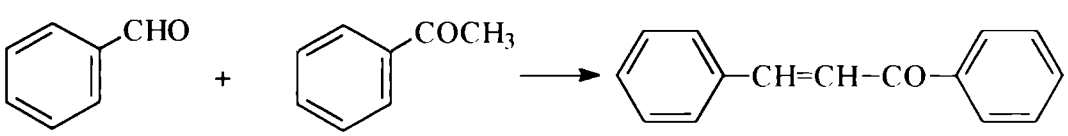
când apare un precipitat alb. Produsul uleios care se formează la suprafață este un amestec de benzaldehidă şi produşi secundari.

Produsul alb brut se filtrează, se spală cu 5 mL apă cu gheață şi apoi se recristalizează din cantitatea minimă de etanol-apă (p.t. = 136-137 ^{0}C).

Întrebări

1. De ce cianura de potasiu sau tiamina nu catalizează transformarea acetonei în pinacol ?
2. Benzaldehida se oxidează în aer la acid benzoic. Ce urmări va avea această oxidare asupra condensării benzoinice ?
3. Ce se întâmplă dacă la neutralizarea soluției cu NaOH, pH-ul > 9 ?
4. Comparați spectrele IR ale benzaldehidei şi benzoinei şi atribuiți semnalele din spectrul ^{1}H-RMN al benzoinei (v. Anexa).

6.2.7 Sinteza benzalacetofenonei (chalconei)



Reactivi

Acetofenonă	2,6 mL (2,5 g , 0,02 moli)
Benzaldehidă	2,6 mL (2,5 g, 0,023 moli)
Hidroxid de sodiu	1 g
Etanol 96%	6 mL

Atenție! Benzalacetofenona irită pielea, de aceea se va evita contactul cu substanța.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

Se dizolvă 1 g hidroxid de sodiu în 10 mL apă şi 6 mL etanol 96%. Se adaugă apoi 2,6 mL acetofenonă. Amestecul de reacţie se răceşte cu gheaţă şi se adaugă sub agitare în porţiuni 2,6 mL benzaldehidă. Se menţine temperatura amestecului de reacţie la 20-30 ^{0}C, iar după terminarea adăugării se mai agită masa de reacţie timp de 20 minute; masa de reacţie se răceşte cu apă-gheaţă-sare când se depune un precipitat.

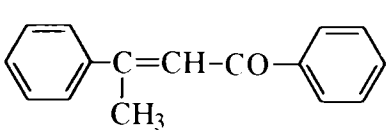
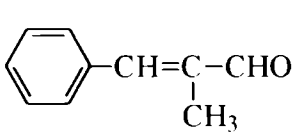
Se filtrează produsul şi se spală cu apă rece până la pH = 7 (p.t. = 50-54^{0}C). Se poate recristaliza din 12-16 mL etanol. Dacă nu se utilizează suficient etanol sau dacă soluţia filtrată se răceşte prea repede, se separă produsul sub formă de ulei.

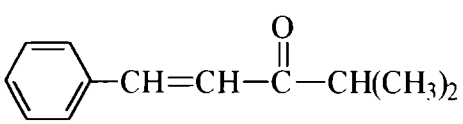
Puritatea benzalacetofenonei se verifică prin CSS (cromatografie în strat subţire) folosind ca fază staţionară silicagel G Merck, iar ca eluent un amestec de acetonă - benzen 2 :10 (v/v). Vizualizarea (revelarea) se poate face în vapori de iod.

Pe lângă produsul de analizat (chalcona) se folosesc ca martori benzaldehida şi acetofenona (toate trei probele dizolvate în cantităţi minime de metanol). Se determină R_f-ul chalconei.

Întrebări

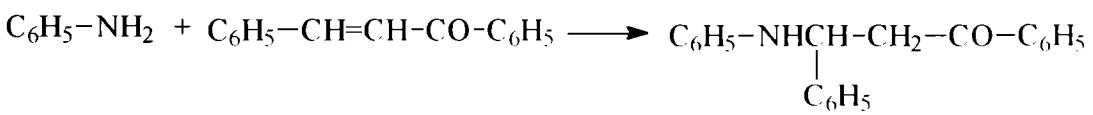
1. Scrieţi toţi diastereoizomerii benzalacetofenonei.
2. Indicaţi mecanismul reacţieie de condensare.
3. Propuneţi o metodă de sinteză a următorilor compuşi:

a)  ; b) 

c)  ; d) $CH_2=CH-CO-CH_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2.8 Sinteza β-anilino-β-fenilpropiofenonei



Reactivi

Benzalacetofenona	1g (4,8 mmoli)
Anilină	5 mL (54 mmoli)
Etanol	5 mL

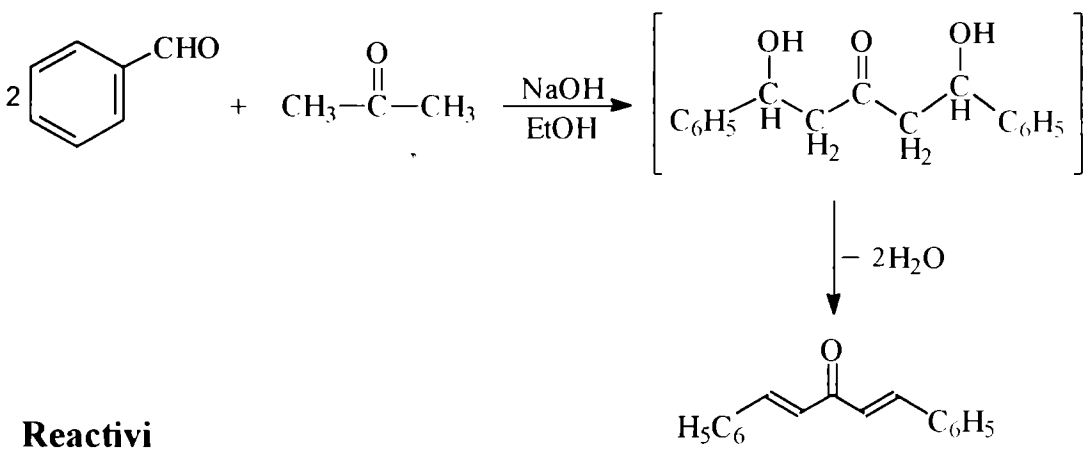
Mod de lucru

La tratarea soluției de benzalacetofenonă în 5 mL etanol cu o cantitate echivalentă de anilină precipită în timp β-anilino-β-fenilpropiofenona. După recristalizare din benzen, p.t.=174-175 °C.

Întrebare

Propuneți mecanismul acestei reacții.

6.2.9 Sinteza dibenzalacetonei (condensare aldolică)



Reactivi

Benzaldehidă	1 mL (≈ 1 g , 10 mmoli)
Acetonă	0,37 mL (0,29 g, 5 mmoli)
Etanol	9 mL
NaOH	1 g

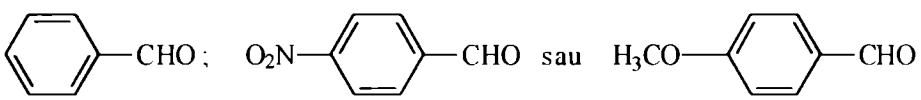
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

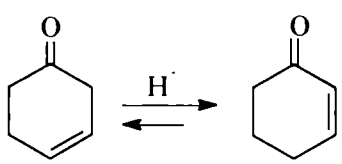
Se prepară la nişă un amestec de 1 mL benzaldehidă, 0,37 mL acetonă şi 1 mL etanol. Jumătate din acest amestec se adaugă la o soluție formată din 1 g NaOH în 10 mL apă şi 8 mL etanol (la temperatura camerei). Se agită amestecul şi după 15 minute se adaugă şi restul soluției. Amestecul de reacție se agită încă 30 minute şi apoi se filtrează precipitatul obținut. Se spală produsul solid cu apă pentru a îndepărta resturile bazice. Se recristalizează din cantitatea minimă de etanol (p.t. = 112-113 °C).

Întrebări

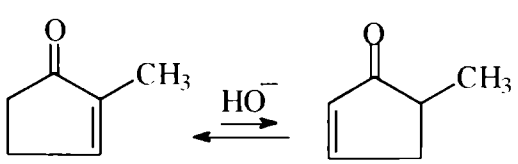
1. Care dintre următoarele aldehide va fi mai reactivă în reacția de adiție nucleofilă (AN) ? Argumentați.



2. Cetonele β,γ-nesaturate, ca de exemplu 3-ciclohexenona sunt în echilibru (în cataliză acidă sau bazică) cu izomerii lor α,β-nesaturați. Propuneți un mecanism pentru fiecare interconversie:



3. O consecință a izomerizării în cataliză bazică a cetonelor α,β-nesaturate la cetone β,γ-nesaturate este faptul că 2-ciclopentenonele substituite la C-5 pot fi interconvertite la 2-ciclopentenone substituite la C-2. Propuneți un mecanism pentru următoarea reacție de izomerizare:



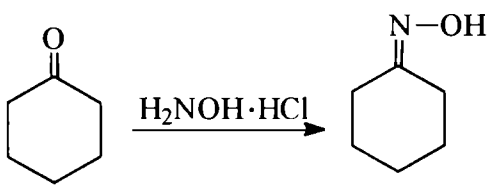
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. Condensarea aldolică poate avea loc şi la tratarea compuşilor dicarbonilici cu baze. Ce produşi se obţin la ciclizarea aldolică a următorilor compuşi? Propuneţi mecanismul reacţiei pentru cazul b).

a) $OHC-CH_2CH_2CH_2CH_2-CHO$; b) $CH_3-CO-CH_2CH_2CH_2CH_2-CHO$

5. Pentru dibenzalacetonă atribuiţi absorbţia de la 1639 cm^{-1} din spectrul IR şi semnalele din spectrul ^{1}H-RMN.

6.2.10 Sinteza ciclohexanonoximei



Reactivi

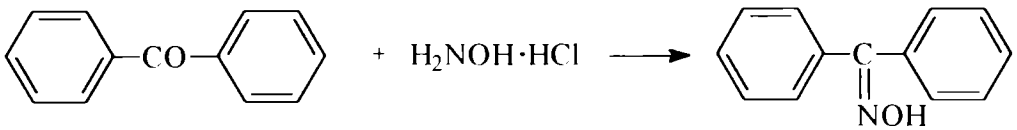
Ciclohexanonă	5,3 mL (5 g, 0,05 moli)
Clorhidrat de hidroxilamină	5 g (0,05 moli)
Carbonat de sodiu	3,5 g

Mod de lucru

Se adaugă 5,3 mL ciclohexanonă la o soluţie de 4 g clorhidrat de hidroxilamină în 10 mL apă. Sub agitare şi răcire cu gheaţă se adaugă cu picătura o soluţie de 3,5 g Na_2CO_3 în 40 mL apă. Temperatura se menţine sub 20°C. După 15-20 minute se filtrează oxima formată; se recristalizează din etanol (p.t. = 87-88°C).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2.11 Sinteza benzofenonoximei



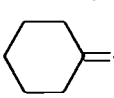
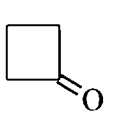
Reactivi

Benzofenonă	2g (0,11 moli)
Clorhidrat de hidroxilamină	1,5 g (0,216 moli)
Hidroxid de potasiu	2,5 g (0,44 moli)

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se tratează 2 g benzofenonă dizolvată în 12,5 mL etanol 96 % cu o soluție răcită de clorhidrat de hidroxilamină (1,5 g în 3 mL apă). Sub agitare se adaugă 2,5 g KOH dizolvat în 2,5 mL apă. Amestecul de reacție se refluxează 2 ore pe baie de apă, după care se toarnă în 5 mL apă. Se filtrează cetona nereacționată iar după acidularea filtratului, oxima obținută se recristalizează din alcool etilic sau metilic (4 mL/g, p.t = 140-142^0 C).

Întrebări

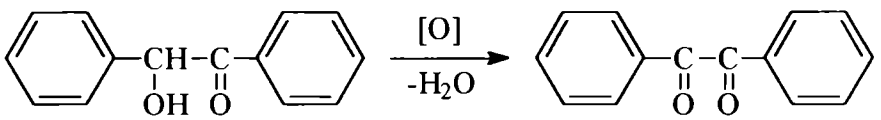
1. Indicați mecanismul reacției
2. Ce tip de tautomerie prezintă oximele?
3. Ce altă metodă de sinteză a oximeleor cunoaşteți?
4. Cum se poate obține CH_3COCHO din acetonă?
5. Aranjați următorii compuşi carbonilici în ordinea crescândă a reactivității fată de hidroxilamină. In cazul în care nu are loc reacția, explicați: C_6H_5-CHO ; $CH_3-CO-CH_3$; $CH_3-CO-C_6H_5$; $C_6H_5-CO-C_6H_5$ CH_2O ; CCl_3-CHO ; $(CH_3)_3C-CHO$;  ; 
6. Nitrozoderivații aromatici au culoare albastră. Dacă se tratează metil-etil-cetona cu HNO_2 se obține un produs incolor. Indicați formula

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

compusului rezultat. Arătați dacă produsul reacției izopropil-fenil-cetonei cu HNO_2 va fi colorat sau nu.

7. Cum se poate urmări transformarea benzofenonei în benzofenonoximă prin metode spectrale (v. Anexa)?

6.2.12 Sinteza benzilului



I. Oxidarea benzoinei cu acid azotic

Reactivi

Benzoină	3,3 g (15 mmoli)
Acid azotic conc.	8,3 mL

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 3,3 g benzoină pură şi 8,3 mL HNO_3 concentrat. Amestecul se încălzeşte pe baie de apă la fierbere, agitând ocazional până încetează degajarea de oxizi de azot*. Prin încălzire timp de circa 1,5 ore, benzoina se oxidează complet transformându-se într-un ulei.

Amestecul de reacție se toarnă sub agitare în 50 mL apă rece când uleiul cristalizează şi se formează un precipitat galben. Se filtrează la trompă şi se spală pe filtru cu apă pentru îndepărtarea completă a acidului**. Se recristalizează din metanol sau etanol. Se obțin ~3 g cristale galbene de benzil cu p.t. = 94-95 ^{0}C.

Observații

*Reacția de oxidare se efectuează la nişă.

**Pentru îndepărtarea urmelor de acid este bine ca benzilul să se spele de 2-3 ori cu câte 200 mL apă rece.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II. Oxidarea benzoinei cu acetat de cupru (II)

Reactivi

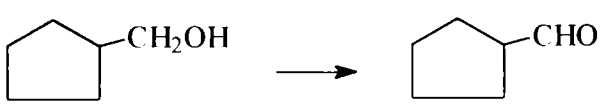
Benzoină	2 g (9,4 mmoli)
Acetat de cupru hidratat	3,75 g (18,8 mmoli)
Acid acetic	15 mL

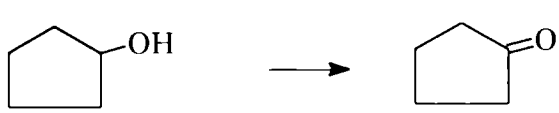
Mod de lucru

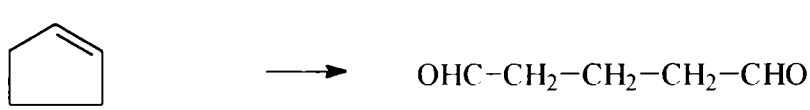
Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 2 g benzoină, 3,75 g acetat de cupru (II), 15 mL acid acetic şi 15 mL apă. Amestecul se refluxează circa 15 minute, se filtrează fierbinte (pâlnie cu manta de încălzire) pentru îndepărtarea oxidului de cupru (I). După răcire, produsul se filtrează şi se spală cu o cantitate mică de apă. Se recristalizează din etanol-apă (p.t.= 94-95 °C).

Întrebări

1. Scrieți ecuația reacției de oxidare a benzoinei în prezența HNO_3.
2. De ce se spală cu apă produsul de reacție?
3. Cum se pot realiza următoarele transformări:







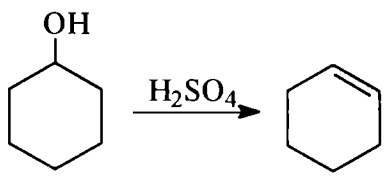
4. Oxidarea alcoolilor secundari se poate realiza cu *t*-butilat de sodiu în acetonă. Indicați mecanismul reacției şi explicați de ce se utilizează *t*-butilat şi nu un alt alcoxid.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. Atribuiți semnalele din spectrul IR al benzilului şi comparați cu spectrul IR al benzoinei (v. Anexa).

7. REACȚII DE ELIMINARE

7.1 Sinteza ciclohexenei



Reactivi

Ciclohexanol	21 mL (20 g, 0,244 moli)
Acid sulfuric conc.	0,6 mL
Soluție 5% de carbonat de sodiu	
Clorură de sodiu	

Mod de lucru

Intr-un balon se introduc 21 mL ciclohexanol şi 0,6 mL acid sulfuric concentrat. La balon se montează o coloniță de distilare prevăzută la partea superioară cu termometru şi refrigerent descendent.

Balonul se încălzeşte pe baie de aer astfel ca temperatura distilatului să nu depăşească 90 ^{0}C. Distilarea se opreşte când rămâne doar puțin reziduu şi apare un miros de bioxid de sulf. Distilatul, colectat într-un vas răcit, se saturează cu clorură de sodiu şi se neutralizează cu 2 mL soluție de carbonat de sodiu 5%. Stratul superior care conține ciclohexena se separă, se usucă pe sulfat de magneziu anhidru şi se distilă fracționat.

Se obțin cca. 12 g ciclohexenă cu p.f. 80 – 82 ^{0}C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

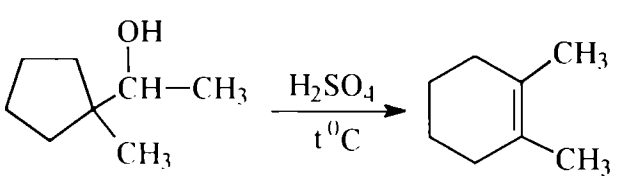
Identificarea ciclohexenei

1. *Reacția cu apa de brom*Intr-o eprubetă se introduc 0,5 mL ciclohexenă. Se picură sub agitare o soluție de apă de brom (sau o soluție 2% de brom în tetraclorură de carbon) care se decolorează.
2. *Oxidarea cu permanganat de potasiu*

Intr-o eprubetă se introduc 0,5 mL ciclohexenă. Se picură sub agitare o soluție de permanganat de potasiu 1%, când se observă decolorarea soluției şi formarea precipitatului brun de dioxid de mangan.

Întrebări

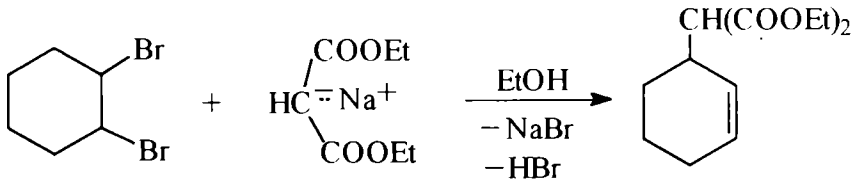
1. Scrieți mecanismul reacției de obținere a ciclohexenei din ciclohexanol.
2. Ce metodă mai cunoaşteți pentru transformarea ciclohexanolului în ciclohexenă?
3. Scrieți ecuațiile reacțiilor ciclohexenei cu Br_2/CCl_4 şi permanganat de potasiu în mediu apos. Scrieți formulele Newmann ale produşilor de adiție respectivi.
4. Cum explicați faptul că ciclohexena, spre deosebire de ciclodecenă, nu prezintă izomerie *cis-trans* ?
5. Propuneți mecanismul următoarei transformări:



6. Atribuiți semnalele din spectrul ^{1}H-RMN al ciclohexenei. Comparați apoi spectrele ^{13}C-RMN ale ciclohexenei şi ciclohexanolului (v.Anexa).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.2 Sinteza 2-ciclohexenilmalonatului de etil (S_N şi E)



Reactivi

Sodiu	2,3 g (0,1 moli)
Malonat de etil	7,5 mL (8 g, 0,05 moli)
1,2-Dibromociclohexan	7,2 mL (12,25 g, 0,05 moli)
Alcool etilic absolut	50 mL
Eter etilic	25 mL

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu agitator, refrigerent de refluxare, termometru, pâlnie de brom se introduc treptat 2,3 g sodiu proaspăt tăiat în 50 mL etanol absolut. Reacția este exotermă (se degajă hidrogen) şi trebuie condusă luând toate măsurile necesare de protecția muncii: reactivii trebuie să fie anhidrii şi protejați de umiditatea atmosferică. După ce a reacționat întreaga cantitate de sodiu se adaugă treptat prin pâlnia de brom 7,5 mL malonat de etil şi apoi 7,2 mL 1,2-dibromociclohexan. Amestecul se refluxează 6 ore după care se evaporă alcoolul; se elimină în acest mod circa 90-95% din etanol după care se adaugă apă. Se verifică pH-ul şi se neutralizează dacă este necesar.

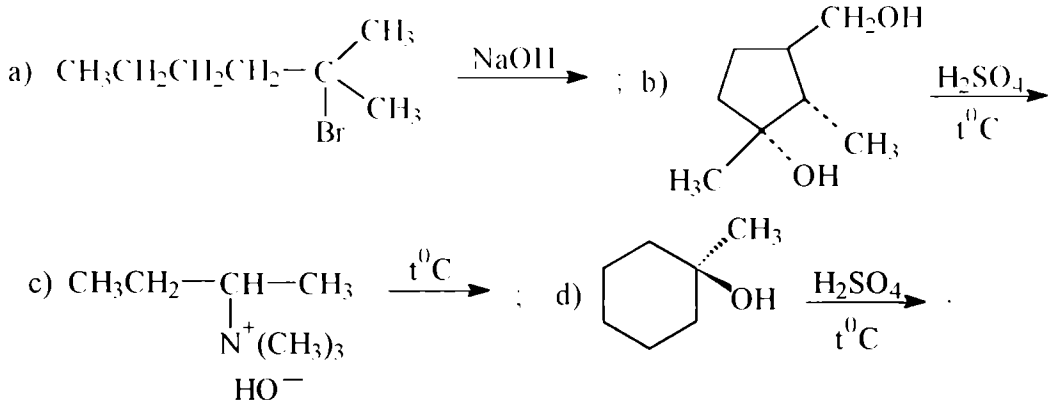
Esterul se extrage de trei ori cu câte 30 mL eter, după care se anhidrizează extractele eterice. Se evaporă eterul, iar esterul se utilizează brut în următoarea etapă.

Întrebări

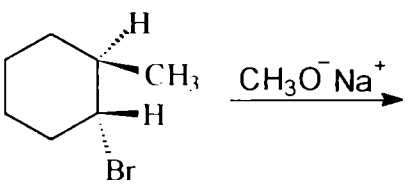
1. Indicați mecanismele transformărilor care au loc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

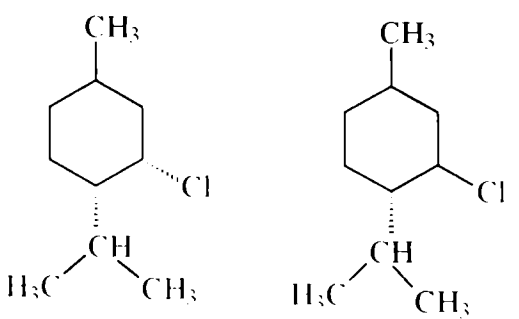
2. Reprezentați structura produsului de reacție majoritar obținut în reacțiile următoare. Explicați.



3. Care este alchena majoritară obşinută în următoarea reacție de eliminare:



4. Doi stereoizomeri ai clorurii de mentil sunt reprezentați mai jos:



Unul dintre stereoizomeri suferă rapid o reacție E_2 la tratare cu o bază şi formează două alchene A (75%) şi B (25%). Celălalt stereoizomer reacționează lent după un mecanism E_2 şi formează o singură alchenă.

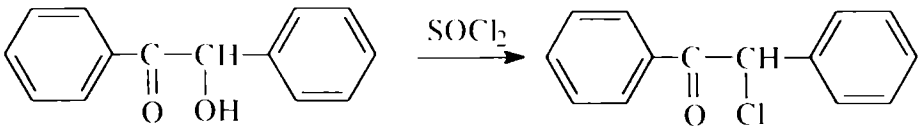
a) Care stereoizomer reacționează rapid? Explicați şi reprezentați structurile alchenelor A şi B.

b). Identificați stereoizomerul care reacționează mai lent şi reprezentați structura alchenei corespunzătoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.3 Sinteza stilbenului

1. Sinteza clorurii de dansil



Reactivi

Benzoină	4 g (18,9 mmoli)
Clorură de tionil	4 mL
Eter de petrol	10 mL

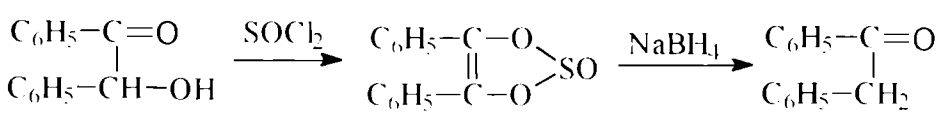
Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent şi tubuşor de clorură de calciu anhidră, se introduc 4 g benzoină şi 4 mL $SOCl_2$. Masa de reacţie se încălzeşte uşor pe baie de apă până la dizolvarea solidului, apoi se refluxează 5 minute*.

Excesul de clorură de tionil se îndepărtează la vid, apoi se adaugă 10 mL eter de petrol şi se încălzeşte uşor (30-60^{C}). Se îndepărtează apoi solventul la vid iar clorura de dansil se obţine sub forma unui ulei galben care cristalizează treptat. Se obţin 3 g produs de reacţie (p.t. = 67-68^{0}C) care se utilizează fără prelucrare în etapa următoare.

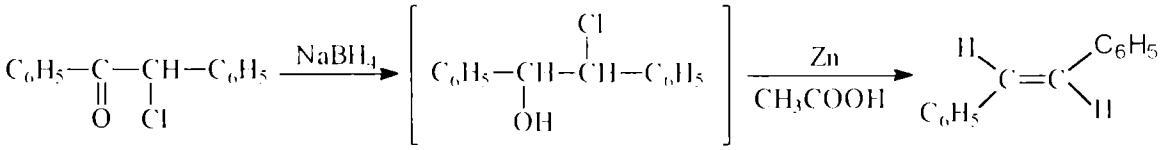
Observaţie

* Dacă amestecul de benzoină şi clorură de tionil se lasă la temperatura camerei mai mult timp, înainte de încălzire, are loc o reacţie nedorită care ulterior împiedică formarea stilbenului:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Sinteza (E)-stilbenului



Reactivi

Clorură de dansil brută	3g (13 mmoli)
Alcool etilic 96 %	40 mL
Borohidrură de sodiu	360 mg (9,5 mmoli)
Zinc pulbere	2 g
Acid acetic	4 mL
Eter etilic	50 mL
Acid clorhidric	2 mL
Sol. saturată de carbonat de sodiu	50 mL
Sol. saturată de clorură de sodiu	50 mL
Clorură de calciu anhidră	

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu agitator şi refrigerent ascendent se introduce clorura de dansil brută (preparată anterior) dizolvată în 40 mL etanol. După răcire, masa de reacţie se tratează cu 360 mg borohidrură de sodiu (un exces de reactiv nu este indicat). Se agită pentru omogenizare iar după 10 minute, la soluţia clorhidrinei astfel obţinută "in situ" se adaugă 2g pulbere de zinc şi 4 mL acid acetic, după care se refluxează timp de o oră. Amestecul de reacţie se răceşte când se obţine un produs cristalin, care se tratează cu 50 mL eter etilic pentru a se separa de zinc. Suspensia obţinută se decantează într-o pâlnie de separare şi se spală de două ori cu câte 50 mL apă acidulată cu 1-2 mL acid clorhidric (pentru dizolvarea sărurilor bazice de zinc), apoi cu câte 50 mL soluţie saturată de carbonat de sodiu şi respectiv, clorură de sodiu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După uscare pe clorură de calciu anhidră se îndepărtează eterul, iar reziduul se reia cu o cantitate minimă de etanol fierbinte (30-40 mL) şi se lasă să cristalizeze. (E)-stilbenul (~1,9-2,2 g) precipită sub formă de plăcuţe strălucitoare (p.t. = 124-125^{0}C).

Întrebări

1. Indicaţi mecanismul ultimei etape.
2. Se dau următoarele propietăţi ale Z- şi respectiv, E- stilbenului:

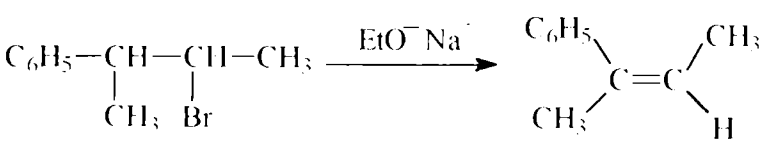
	E-stilben	**Z-stilben**
p.t (^{0}C)	125	5-6
λ_{max}	301 nm (ε = 28.500) 226 nm (ε = 17.000)	280 nm (ε = 13.500) 223 nm (ε = 23.500)
Căldura de hidrogenare	-20 kcal/mol	-2,5 kcal/mol

Explicaţi:

a) diferenţa între valorile căldurilor de hidrogenare;

b) diferenţa mare între valorile ε ale coeficienţilor de extincţie pentru banda de la lungimea de undă mai mare.

3. (2R,3S)-2-Bromo-3-fenilbutanul, prin tratare cu etoxid de sodiu, conduce printr-o reacţie E_2 la (Z)-2-fenil-2-butenă.



(2R,3S)-2-bromo-3-fenilbutan (Z)-2-fenil-2-butenă

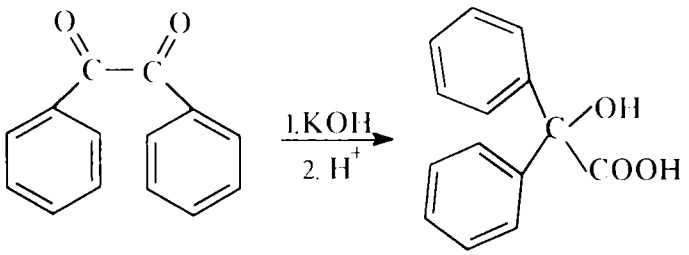
Explicaţi care alchenă (Z sau E) se obţine printr-o reacţie de eliminare E_2 pornind de la (2R,3R)-2-bromo-3-fenilbutan.

4. Atribuiţi semnalele din spectrul IR al (Z)-stilbenului (v. Anexa).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8. REACȚII DE TRANSPOZIȚIE

8.1 Sinteza acidului benzilic



Reactivi

Benzil	2 g (0,01 moli)
Hidroxid de potasiu	3 g (0,054 moli)
Alcool metilic	7 mL

Mod de lucru

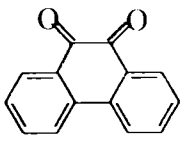
Se dizolvă la cald 3 g hidroxid de potasiu în 5 mL apă. In timp ce soluția se răceşte la temperatura camerei, se introduc într-un balon 2 g benzil şi 7 mL metanol şi se refluxează până la dizolvarea solidului. Se întrerupe încălzirea, se răceşte cu apă şi gheață apoi se introduce soluția apoasă rece de KOH preparată anterior în soluția metanolică de benzil. Se agită şi se notează schimbarea culorii. Se refluxează din nou până când solidul trece în soluție (nu mai mult de 10 minute), iar apoi masa de reacție se răceşte cu gheață. Dacă nu se formează cristale se adaugă 3-4 mL metanol şi se răceşte din nou. Se filtrează cristalele incolore de benzilat de potasiu care apoi se dizolvă în cantitatea minimă de apă fierbinte şi se acidulează. Produsul se recristalizează din etanol-apă (p.t.=150-151 ^{0}C). Comparați spectrul IR al acidului benzilic cu cel al benzilului.

Întrebări

1. Precizați tipul şi mecanismul transpoziției benzilice.
2. Ce se obține prin încălzirea acidului benzilic cu acid sulfuric diluat?

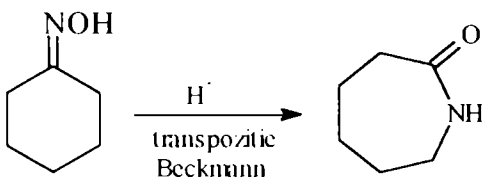
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice:

a)  $\xrightarrow[EtOH,\ t^0C]{NaOH}$; b) $OHC-CHO \xrightarrow{KOH}$;

c) $HOOC-CH_2-CO-CO-CH_2-COOH \xrightarrow[H^+,\ t^0C]{KOH,\ H_2O}$;

8.2 Sinteza ε-caprolactamei (transpoziția Beckmann)



Reactivi

Ciclohexanonoximă 6,8 g (0,06 moli)

Acid sulfuric 83% 20 mL

Hidroxid de sodiu 25%

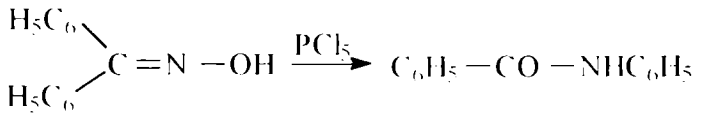
Clorură de metilen

Mod de lucru

La 6,8 g de ciclohexanonoximă se adaugă 20 mL H_2SO_4 83 % și se încălzește pe baie de aer. Se lasă la temperatura camerei 30 minute după care se răcește la 0^0C și se neutralizează cu NaOH 25 %. Sulfatul de sodiu format se filtrează și se spală cu CH_2Cl_2. Soluția apoasă se extrage de câteva ori cu CH_2Cl_2. Soluțiile metilenice se reunesc, se spală cu apă, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și apoi se distilă clorura de metilen. ε-Caprolactama obținută se purifică prin distilare (p.f. = 140^0C/ 12 mm Hg; p.t. = 69-71 ^0C).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8.3 Sinteza N-fenilbenzamidei



Reactivi

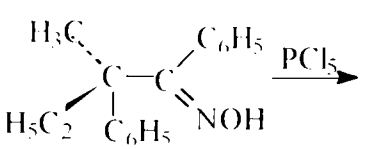
Benzofenonoximă	2 g (0,01 moli)
Pentaclorură de fosfor	3 g
Clorură de tionil	3 mL
Eter etilic anhidru	20 mL

Mod de lucru

Intr-un balon ce conține 2 g benzofenonoximă dizolvată în 20 mL eter anhidru se adaugă în porțiuni, la rece, 3 g PCl_5 (sau 3 mL $SOCl_2$). După o jumătate de oră se îndepărtează solventul, se adaugă 25 mL apă şi se fierbe cîteva minute. După filtrare, substanța obținută se recristalizează din etanol (p.t. = 162-163^{0}C).

Întrebări

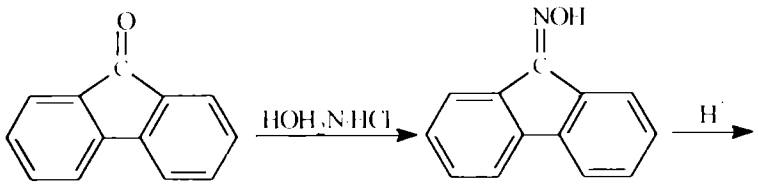
1. Scrieți mecanismul transpoziției Beckmann a benzofenonoximei cu PCl_5, precum şi a transpoziției ciclohexanonoximei cu H_2SO_4.
2. De ce se lucrează în condiții anhidre şi de ce se adaugă pentaclorura de fosfor în porțiuni ?
3. Reprezentați stereochimia produşilor următoarei transpoziții:



4. De la ce compus trebuie să se pornească pentru a se poate obține prin transpoziție Beckmann $H_2N-(CH_2)_5-COOH$?

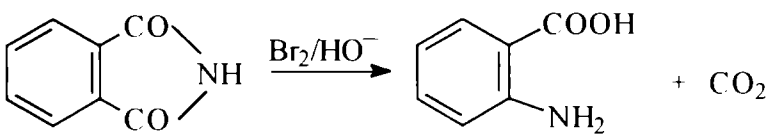
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. Ce produs se formează în următoarea transpoziție Beckmann ?



6. Atribuiți semnalele din spectrul IR al ε-caprolactamei (v. Anexa).

8.4 Sinteza acidului antranilic (degradare Hoffman)



Reactivi

Ftalimidă	14 g (0,1 moli)
Brom	5,2 mL (16 g, 0,1 moli)
Hidroxid de sodiu	24 g (0,6 moli)
Acid clorhidric conc.	
Acid acetic	

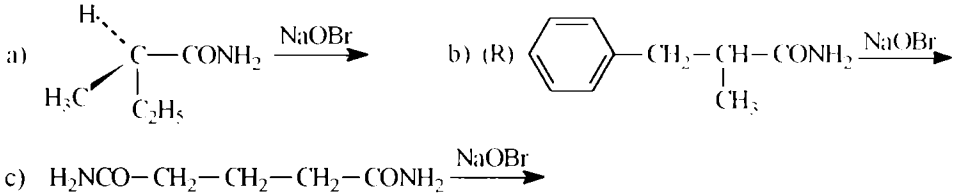
Mod de lucru

Intr-un pahar Erlenmeyer de 250 mL se dizolvă 24 g hidroxid de sodiu în 100 mL apă, răcind soluția la 0^{0}C. Se transferă jumătate din această soluție în alt pahar Erlenmeyer şi se adaugă 5,2 mL brom sub agitare şi răcire cu gheață. Se adaugă apoi, sub agitare, 14,7 g ftalimidă şi restul soluției de hidroxid de sodiu. Se îndepărtează baia de răcire şi se lasă ca temperatura să crească sub agitare la aproximativ 80^{0}C încălzind, dacă este necesar, pe baie de apă. Se filtrează pe filtru cutat resturile insolubile, apoi se răceşte soluția şi se neutralizează cu acid clorhidric conc. (până la pH = 7). Prin adăugarea a câțiva mililitrii de acid acetic, precipită aminoacidul. Se recristalizează din apă (p.t = 145-146 ^{0}C).

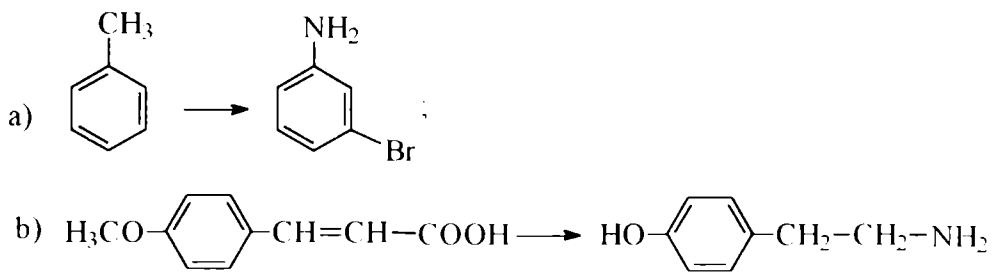
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întrebări

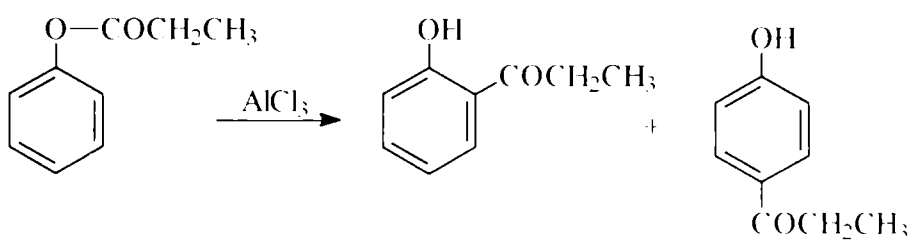
1. Indicați mecanismul degradării Hoffman.
2. Reprezentați stereochimia produșilor următoarelor reacții:



3. Dacă în cazul degradării Hoffman a butiramidei se lucrează în metanol (în loc de apă) se obține $CH_3CH_2CH_2NHCOOCH_3$ în locul *n*- propil-aminei. Explicați.
4. Cum se pot realiza următoarele transformări ?



8.5 Sinteza *p*-hidroxipropiofenonei (transpoziția Fries)



Reactivi

Propionat de fenil	2,9 g (0,019 moli)
Clorură de aluminiu anh.	3,6 g (0,027 moli)
Clorobenzen	3 mL

Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu agitator magnetic, pâlnie de picurare și refrigerent ascendent prevăzut cu tub de $CaCl_2$ anh., se introduc 3 mL

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

clorobenzen şi 3,6 g $AlCl_3$ anhidră. Sub agitare se adaugă în 30 minute 2,9 g propionat de fenil şi se încălzeşte pe baie de apă la 44-55^{0}C. Se agită 30 de minute, apoi amestecul de reacţie se încălzeşte timp de o oră la 115^{0}C * După răcire la 60-70^{0}C masa de reacţie se toarnă peste gheaţă şi apă (aproximativ 15 g), apoi se acidulează cu 2 mL acid clorhidric conc. După un repaus de 1 oră se filtrează precipitatul de *p*-hidroxipropiofenonă. Compusul se spală de două ori cu câte 3 mL clorobenzen**, apoi de trei ori cu câte 10 mL apă, se dizolvă în alcalii, se adaugă puţin cărbune animal şi după ce se filtrează se precipită cu H_2SO_4 1:1 adăugat până la pH=3-3,5. Se filtrează, se spală cu apă până la pH=7 şi se usucă. Se obţin ~ 1,5 g *p*-hidroxipropiofenonă cu p.t.=147-148^{0}C.

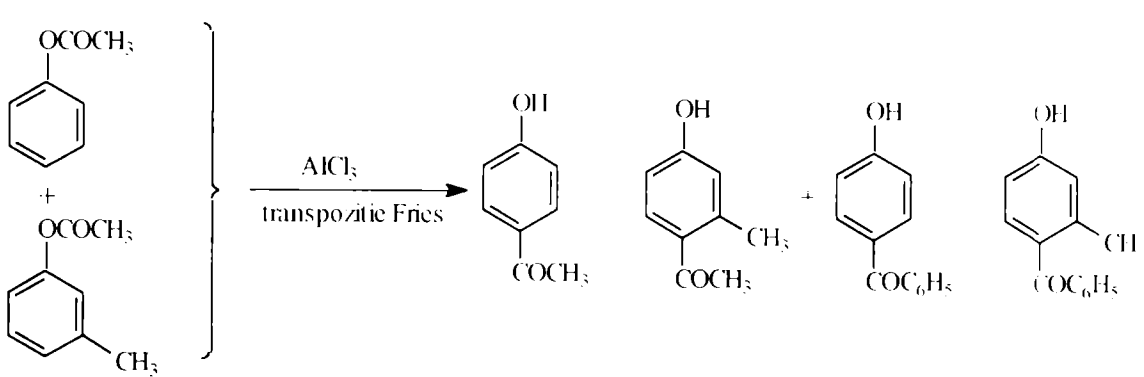
Observaţii

*Dacă se lucrează la temperaturi mai scăzute este favorizată formarea izomerului *orto*.

**Soluţia clorobenzenică de la prima filtrare a *p*-hidroxipropiofenonei se poate folosi pentru obţinerea *o*-hidroxipropiofenonei prin separarea stratului organic, îndepărtarea clorobenzenului prin distilare şi apoi distilarea la vid a reziduului (p.f.~ 115^{0}C/$_{15mm\ Hg}$ sau 150^{0}C/$_{80mm\ Hg}$).

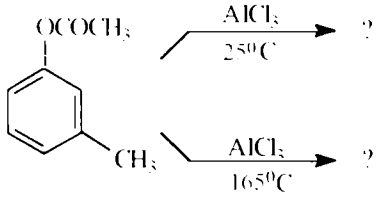
Întrebări

1. Indicaţi mecanismul transpoziţiei Fries.
2. Explicaţi:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Exemplificați efectul temperaturii în cazul următoarei transpoziții Fries:



8.6 Sinteza *p*-aminoazobenzenului

$$C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$$

Reactivi

Diazoaminobenzen	2,5 g (0,0123 moli)
Anilină	7 mL (0,077 moli)
Clorhidrat de anilină	1,25 g (0,0096 moli)
Acid acetic-apă 1:1 (v/v)	15 mL

Mod de lucru

Intr-un pahar Erlenmeyer se dizolvă 2,5 g diazoaminobenzen fin pulverizat în 7 mL anilină şi se adaugă 1,25 g clorhidrat de anilină*. Amestecul se încălzeşte timp de o oră la 40°C, agitând continuu. Se lasă amestecul 30 de minute la temperatura camerei, se adaugă apoi 15 mL amestec de acid acetic-apă 1:1 (v/v) şi se agită în scopul îndepărtării excesului de anilină.

Se lasă să stea 15 minute agitând din când în când, apoi *p*-aminoazobenzenul format se filtrează la vid şi se spală pe filtru cu apă. Se obțin 1,75 g produs brut cu p.t =124-125°C.

Pentru a prepara clorhidratul *p*-aminoazobenzenului se dizolvă 0,5 g de produs umed în 4 mL alcool etilic 95%. Soluția obținută se adaugă la o soluție fierbinte de acid clorhidric diluat (5 mL HCl conc. şi 40 mL de apă). Se fierbe

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

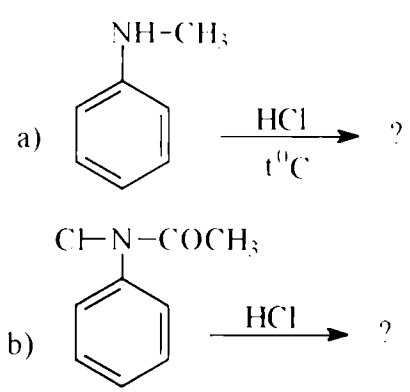
5 minute şi se filtrează (dacă soluția conține particule în suspensie). Prin răcire precipită clorhidratul sub formă de cristale de culoare albastru-cenuşiu care se filtrează şi se usucă. Pentru a obține baza liberă, clorhidratul *p*-aminoazobenzenului se dizolvă într-un volum mic de alcool etilic fierbinte, apoi se picură o soluție de amoniac concentrat până rezultă o soluție clară (culoarea se schimbă de la albastru la maro). Se adaugă atent apă până când soluția se tulbură. Se încălzeşte pe baie de apă până la dispariția aspectului tulbure. La răcire se obțin cristale galbene de *p*-aminoazobenzen.

***Observație**

Clorhidratul de anilină se prepară prin tratarea a 1 mL de anilină cu 1,5 mL HCl concentrat.

Întrebări

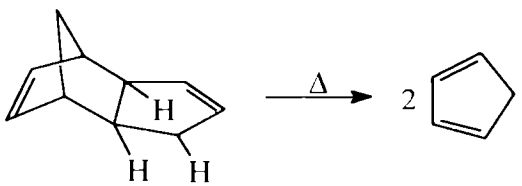
1. Scrieți mecanismul transformării diazoaminobenzenului în *p*-aminoazobenzen.
2. Ce rol are clorhidratul de anilină ?
3. Cum se poate transforma *p*-aminoazobenzenul în azobenzen ?
4. *p*-Aminoazobenzenul formează două tipuri de cristale: unele galbene şi altele albastre. Indicați ce structuri corespund compuşilor având aceste colorații?
5. Indicați mecanismul şi compuşii rezultați în cazul transformărilor următoare:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9.1 Sinteza anhidridei acidului biciclo[2,2,1]-5,6-heptendicarboxilic (sinteza Dien)

1. *Dedimerizarea biciclopentadienei*

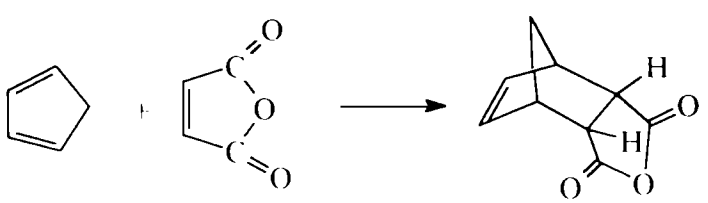


Mod de lucru

În balonul unei instalații de distilare prevăzută cu coloană de fracționare, se introduc 15 g șpan de fier și 500 g biciclopentadienă.

Se încălzește amestecul la 180-190°C pe baie de ulei, când distilă ciclopentadiena cu p.f.= 45°C.

2. *Sinteza Dien*



Reactivi

Ciclopentadienă	2,5 g (38 mmoli)
Anhidridă maleică	3,5 g (35 mmoli)
Toluen	10 mL

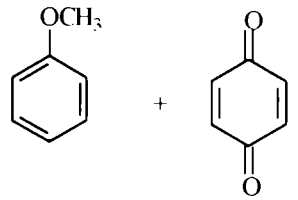
Mod de lucru

În balonul unei instalații de refluxare se introduc 3,5 g anhidridă maleică dizolvată în prealabil în 10 mL toluen. Se adaugă apoi 2,5 g ciclopentadienă și se încălzește amestecul la reflux timp de o oră. După răcire se filtrează cristalele obținute.

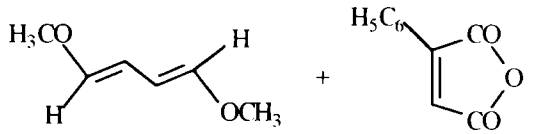
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Întrebări

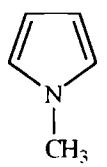
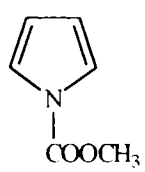
1. Scrieți produșii următoarelor reacții chimice, indicând dacă este cazul și stereochimia acestora:

a) 

b) $2H_2C{=}CH{-}CHO \longrightarrow ? + ?$

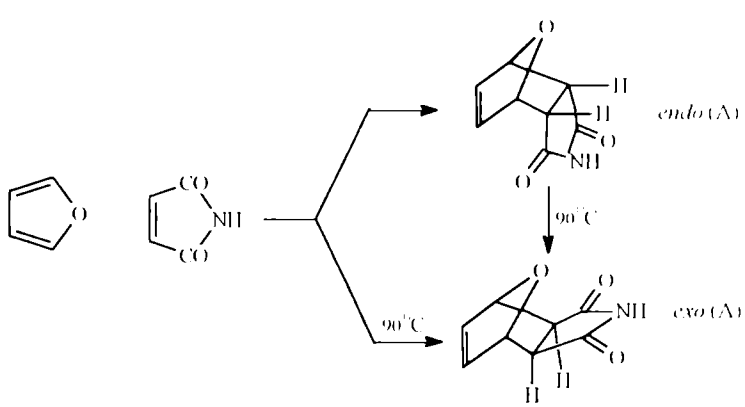
c) 

2. Explicați de ce compusul A nu formează un aduct Diels-Alder cu esterii acetilendicarboxilici iar compusul B formează:

A.  B. 

3. Indicați structura insecticidului Aldrin obținut printr-o reacție Diels-Alder între hexaclorociclopentadienă și norbornadienă (biciclo-[2,2,1]-heptadiena).

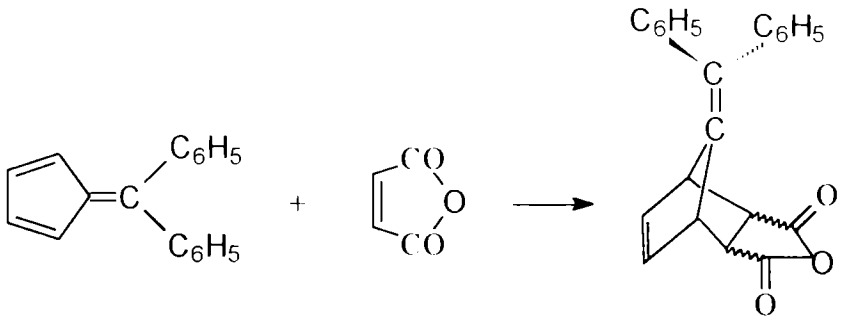
4. Prin reacția furanului cu maleinimida, la 25^0C se formează majoritar aductul *endo* (A), iar la 90^0C se formează majoritar aductul *exo* (B). Prin încălzire la 90^0C *endo* aductul se izomerizează la *exo* aduct. Explicați.



5. Comparați spectrele IR și RMN ale materiilor prime și ale produșilor de reacție cu cele din Anexă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9.2 Cicloadiția anhidridei maleice la difenilfulvenă



Reactivi

Difenilfulvenă	100 mg (4,3 mmoli)
Anhidridă maleică	100 mg (1 mmol)
Benzen	10 mL

Mod de lucru

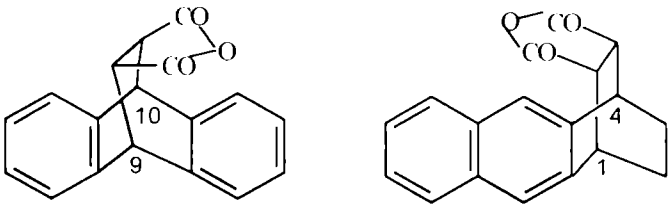
Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 100 mg difenilfulvenă, 100 mg anhidridă maleică şi 10 mL benzen. Amestecul se refluxează pe baie de apă timp de 15 minute după care se distilă solventul la presiune redusă. Reziduul se recristalizează din acetat de etil (p.t.=173-174^{0}C).

Întrebări

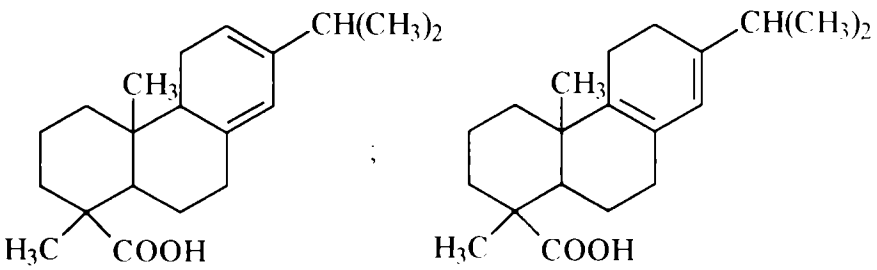
1. Atunci când cicloadiția difenilfulvenei la anhidridă maleică are loc prin refluxare timp de 5 ore în xilen, produsul principal este un aduct cu formula moleculară $C_{22}H_{16}O_3$ şi p.t 147-148^{0}C. Prin ce diferă acest compus de cel cu p.t 173-174^{0}C ?
2. Sinteza dien a ciclopentadienei cu *p*-benzochinona conduce la un aduct cu formula moleculară $C_{11}H_{10}O_2$, care apoi se poate izomeriza sub acțiunea radiațiilor UV la un compus lipsit de hidrogen vinilic. Indicați stereochimia compusului inițial şi a izomerului său.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. De ce reacția anhidridei maleice cu antracenul conduce la aductul 9,10 şi nu la cel 1,4 ?

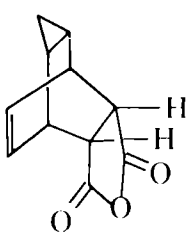


4. Produşii naturali, acidul levopimaric (I) şi acidul palustric (II) reacționează cu anhidrida maleică şi formează acelaşi aduct Diels-Alder. Explicați această aparentă anomalie.

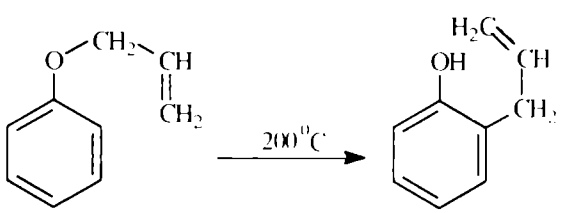


(I) (II)

5. Explicați formarea următorului aduct în reacția anhidridei maleice cu cicloheptatriena:



9.3 Transpoziția Claisen a alilfenileterului



Reactivi

Alilfenileter brut

Eter etilic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

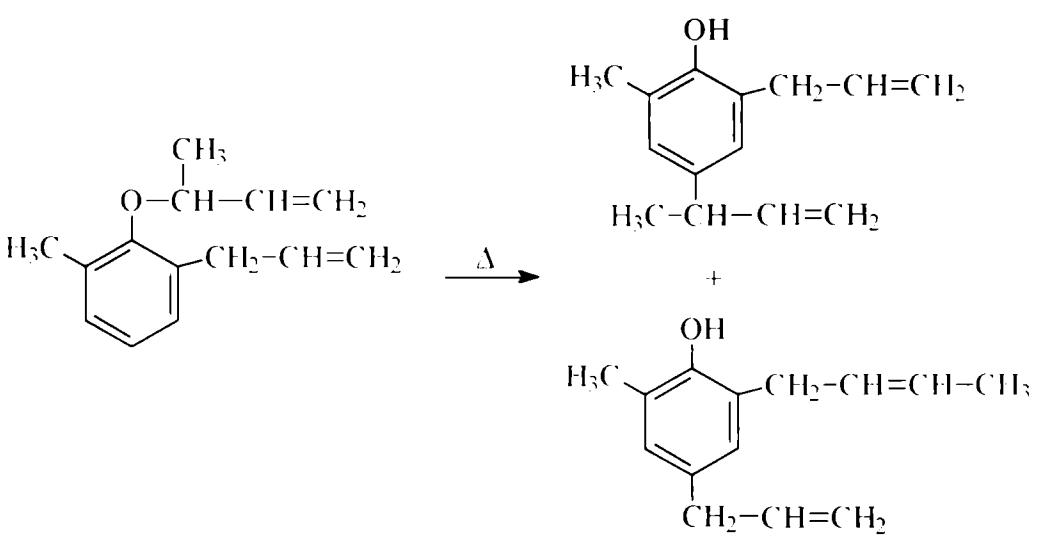
Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se refluxează alilfenileterul timp de 3 ore la temperatură mai mare de 200 ^{0}C. După răcirea masei de reacție, reziduul se dizolvă în 50-20 mL eter şi se extrage de două ori cu câte 5 mL soluție NaOH 10%. Straturile eterice se reunesc şi se anhidrizează pe $MgSO_4$ anh., iar după îndepărtarea solventului se recuperează materia primă nereacționată.

Stratul apos se acidulează la rece (până la pH = 4-6) cu H_2SO_4 30% iar apoi se extrage cu 2 x 10-15 mL eter. După anhidrizare cu $MgSO_4$ anh. şi îndepărtarea solventului se obține un produs uleios cu p.f. = 226-228 ^{0}C.

Întrebări

1. Schematizați mecanismul transpoziției Claisen.
2. Câte conformații pot exista în starea de tranziție ?
3. Ce structură are produsul de transpoziție Claisen rezultat în urma reacției dintre 2-metilfenol şi 3-bromo-1-butenă ?
4. Explicați structura produşilor următoarei reacții chimice:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

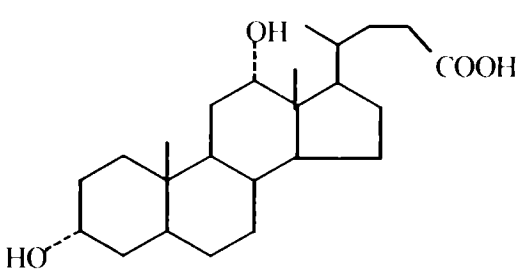
Relația "host-guest"

Anumite substanțe "*host*" (acid dezoxicolic, tiouree) prezintă propietatea de a cristaliza în rețele tridimensionale care au în interior cavități cu o anumită geometrie. In această cavitate poate fi inclusă o substanță "*guest*" dacă aceasta prezintă dimensiunea și forma potrivită. Intre molecula gazdă (*host*) și molecula oaspete (*guest*) nu se formează legături chimice.

Compușii astfel formați prezintă anumite caracteristici:

- se obțin foarte ușor
- prezintă puncte de topire net diferite față de substanțele din care se obțin
- sunt compuși stoechiometrici
- deseori pot fi purificați prin recristalizare
- spectrul UV al substanței "guest" diferă foarte mult de cel al complexului molecular.

10.1 Sinteza complecșilor de incluziune ai acidului dezoxicolic



Reactivi

Acid dezoxicolic 1 g

Substanță organică* ~ 85 mg (~ 1/12 din greutatea acidului)

Etanol absolut

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

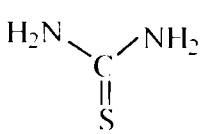
Mod de lucru

Intr-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se dizolvă 1 g acid dezoxicolic în cantitatea minimă de alcool etilic absolut (15 mL). In soluția fierbinte se dizolvă 1/12 părți în greutate de substanță organică, apoi se lasă să se răcească lent. Cristalele formate se filtrează şi se spală cu 1-2 mL etanol absolut. Randamentul este cantitativ.

Se determină p.t, comparând cu valorile din tabel şi ştiind că acidul dezoxicolic (acidul 3,12-dihidroxicolanic) are p.t = 172 –173 ^{0}C.

Compus inclus	Raport molar ac. dezoxicolic/ compus inclus	p.t (^{0}C) compus inclus	p.t (^{0}C) complex de incuziune
acid acetic	1	-	144-145
benzen	2	-	163-164
xilen	2	-	182-183
naftalină	2	80-81	181-182
acenaften	2	92-94	175-176
fenantren	3	98-100	184-184,5
benz[a]antracen	3	159-161	198-198,5

10.2 Sinteza complecşilor de incluziune ai tioureei



Reactivi

Tiouree	200 mg
1,4-di-*terț*-butilbenzen	120 mg
Metanol	2 mL

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

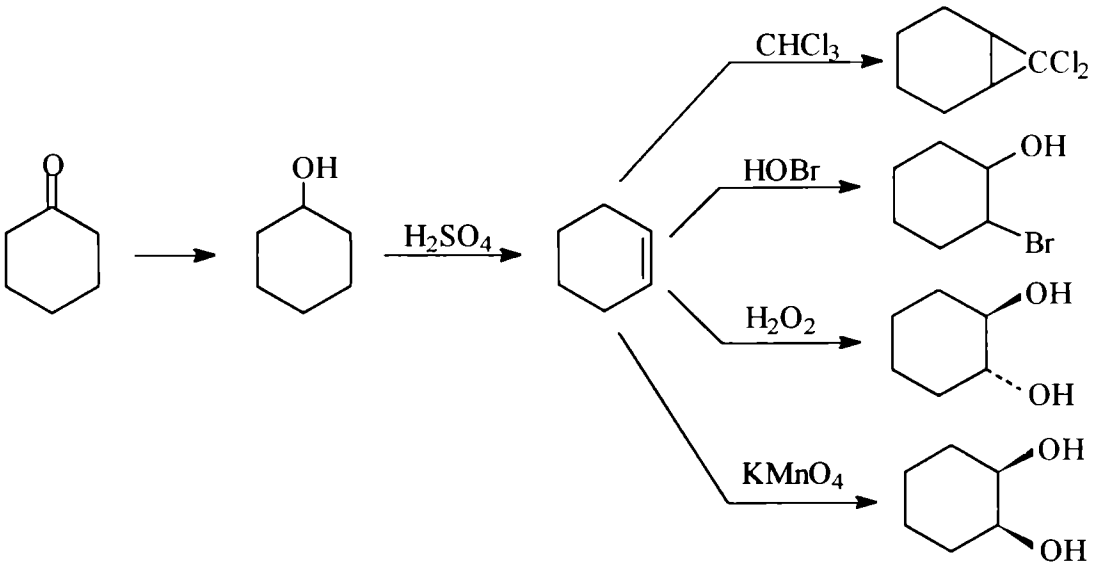
Intr-o eprubetă cântărită se dizolvă 200 mg tiouree şi 120 mg 1,4-di-*terț*-butilbenzen în 2 mL metanol la temperatura camerei. La răcirea amestecului de reacție, în gheață, cristalizează compusul de incluziune (10 minute). Folosind o pipetă se îndepărtează solventul şi apoi se spală de două ori cu cantitatea minimă de metanol. Se îndepărtează solventul la vid, după care se cântăreşte eprubeta. Se obțin ~ 200 mg complex.

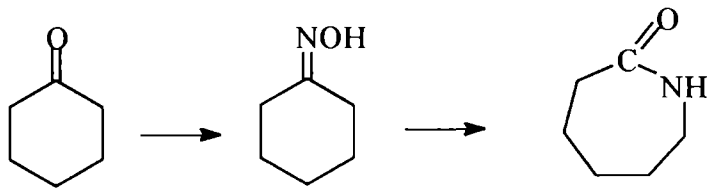
Întrebări

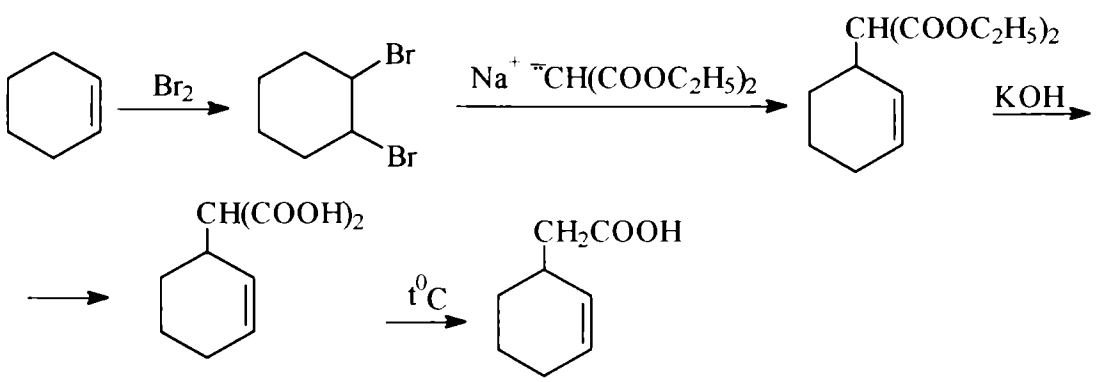
1. Determinați raportul molar *host guest* în cazul complexului format de tiouree şi 1,4-di-*terț*-butilbenzen.
2. Ştiind că tioureea este solubilă în apă, ce se va întâmpla la tratarea complexului cu apă ?
3. Ce tipuri de complecşi cunoaşteți ?
4. Faceți o analogie între complecşii de incluziune şi complecşii enzimatici. Ce este recunoaşterea moleculară?
5. Ce rol joacă acidul dezoxicolic (care se găseşte în bilă) în metabolism?
6. De ce se utilizează Codecolul (care este un complex 1:1 al acidului dezoxicolic cu camforul) şi nu camforul pur în tratarea unor afecțiuni?

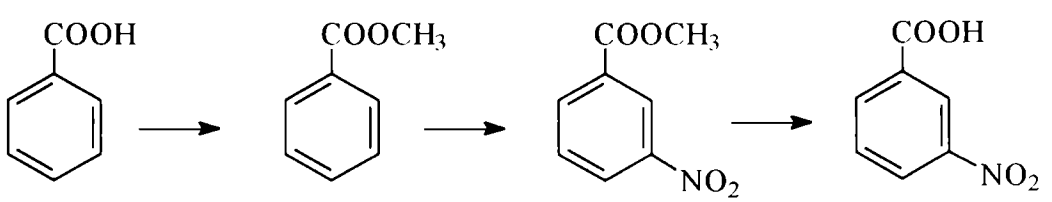
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

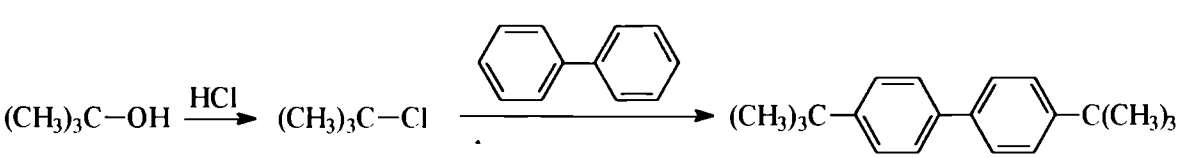
11. SUCCESIUNI DE LUCRĂRI PRACTICE



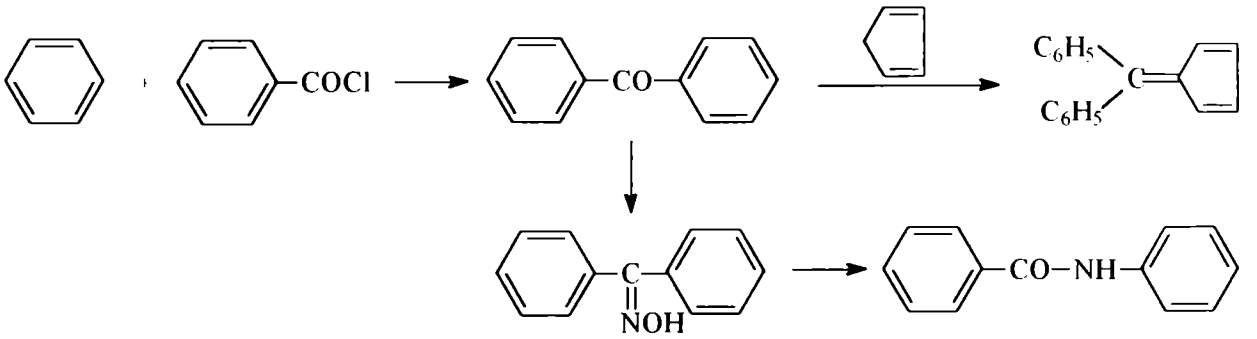


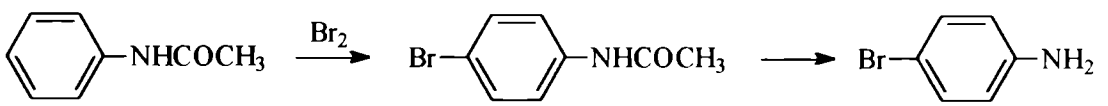


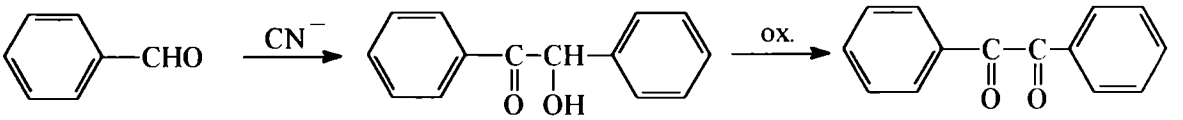


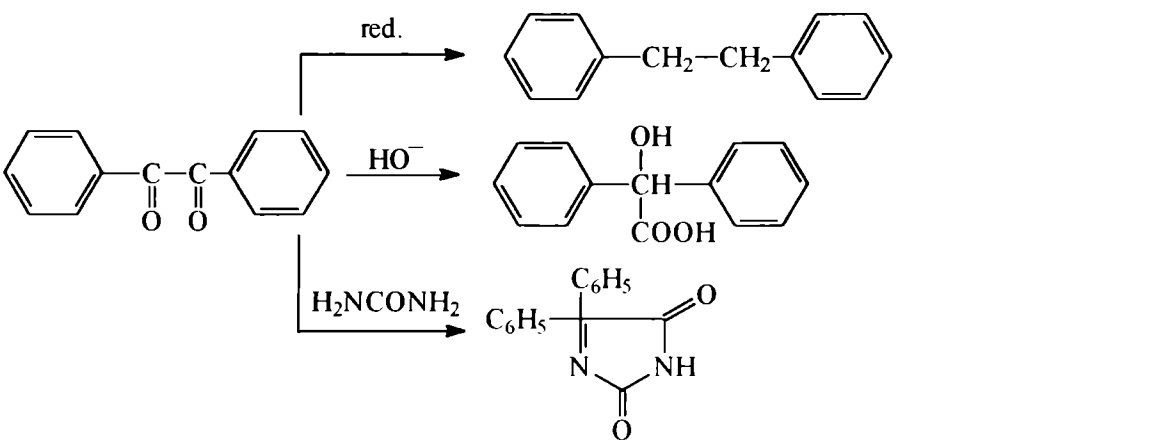


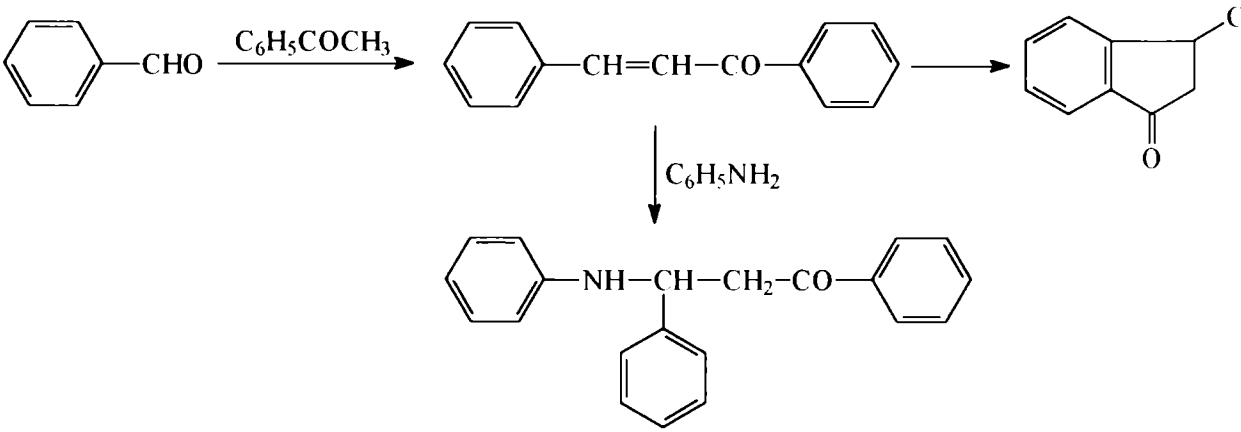
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



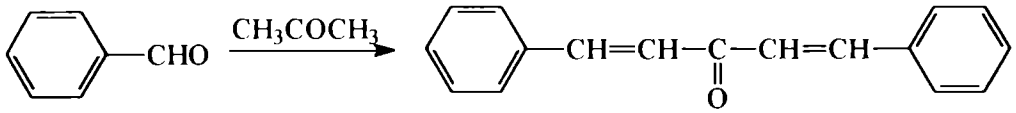


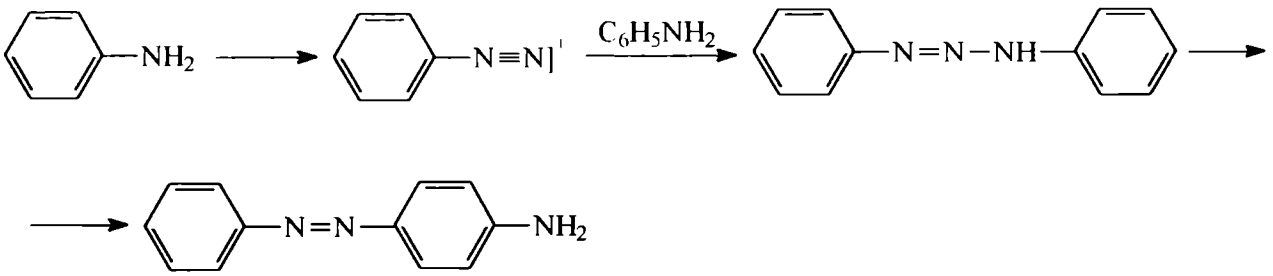


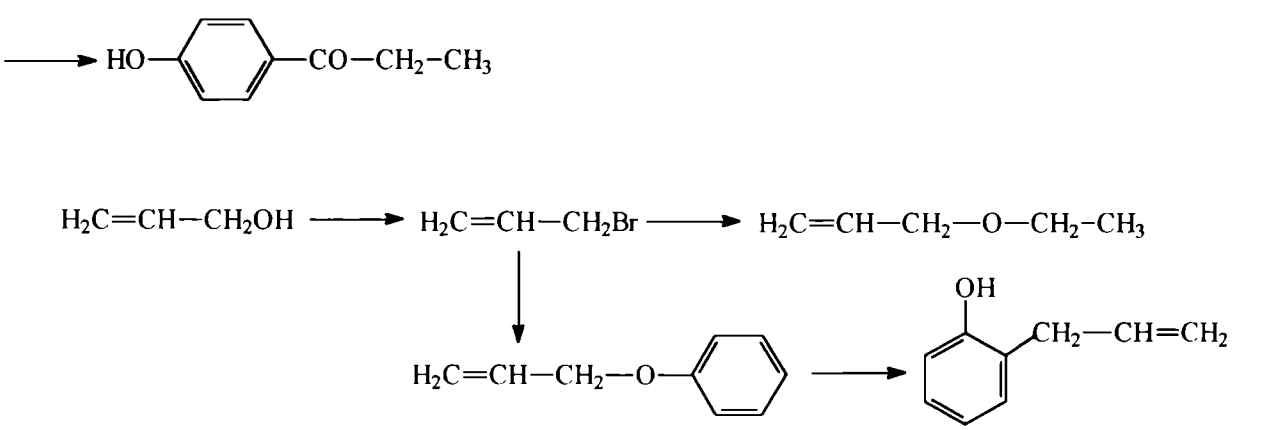




https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro







https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Caracteristicile unor compuşi organici uzuali

Compus	T.f (^{0}C)	D_4^{20}	n_D^{20}	Punct de infamabilitate (^{0}C)	Anhidrizare/Purificare
Acetonă	56	0,791	1,359	- 18	$CaCl_2$; K_2CO_3; Site moleculare/ Distilare de pe $CaSO_4$
Acetat de etil	77	0,90	1,372	- 4	K_2CO_3; P_2O_5 / Distilare
Acetat de *n*-butil	126	0,882	1,394	+ 33	$MgSO_4$ / Distilare
Acetonitril	82	0,782	1,344	+ 6	$CaCl_2$; P_2O_5; Site moleculare
Acid acetic	118	1,049	1,372	+ 40	P_2O_5; $Mg(ClO_4)_2$; $CuSO_4$
Anilină	184	1,022	1,586	+ 76	KOH; BaO
Anisol	154	0,995	1,518	+ 51	$CaCl_2$; Na / Distilare
Benzen	80	0,879	1,501	- 10	$CaCl_2$; Na; Site moleculare / Distilare
1-Butanol	118	0,810	1,399	+ 29	K_2CO_3 / Distilare
2-Butanol	100	0,808	1,398	+ 24	K_2CO_3/Distilare
Izobutanol	108	0,803	1,396	+ 28-29	K_2CO_3; CaO; Mg; Ca
terț-Butanol	82	0,786	1,384	+ 11,11	CaO
Clorobenzen	132	1,106	1,525	+ 29,5	$CaCl_2$; P_2O_5 / Distilare
Ciclohexan	81	0,779	1,426	- 17	Na; Site moleculare
Cloroform	61	1,480	1,448	neinflamabil	$CaCl_2$; P_2O_5; Site moleculare/Distilare
Clorură de metilen	40	1,325	1,424	neinflamabil	$CaCl_2$; Site moleculare/Distilare
Dimetilformamidă	153	0,950	1,430	+ 62	Site moleculare/ Distilare
Dimetilsulfoxid	189	1,101	1,479	+ 95	Distilare
Dioxan	101	1,034	1,422	+ 11,8	$CaCl_2$; Na; Site moleculare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Compus	T.f (^{0}C)	D_4^{20}	n_D^{20}	Punct de infamabilitate (^{0}C)	Anhidrizare/Purificare
Etanol	78	0,791	1,361	+ 12	CaO; Mg; Site moleculare
Etlenglicol	197	1,109	1,432	+ 111	Na_2SO_4/Distilare
Etilmetilcetonă	80	0,806	1,380	- 4,4	$CaCl_2$; K_2CO_3
Eter etlic	35	0,714	1,353	- 40	$CaCl_2$; Na; Site moleculare
Glicerină	290	1,260	1,475	+ 176	Distilare
***n*-Hexan**	69	0,659	1,375	- 23	Na; Site moleculare
Metanol	65	0,792	1,329	+ 11	$CaCl_2$; Mg; Site moleculare/Distilare
Nitrobenzen	211	1,204	1,556	+ 92	$CaCl_2$; P_2O_5 / Distilare
1-Propanol	97	0,804	1,385	+ 15	Cao; Mg / distilare
2-Propanol	82	0,785	1,378	+ 12	Cao; Mg / distilare
Piridină	115	0,982	1,510	+ 20	KOH; BaO; Site moleculare
Sulfură de carbon	46	1,263	1,626	- 30	$CaCl_2$; P_2O_5 / distilare
Tetraclorură de carbon	77	1,594	1,466	neinflamabilă	$CaCl_2$; Site moleculare / Distilare
Tetrahidrofuran	66	0,887	1,407	- 17,5	KOH; Na; Site moleculare / Distilare
Toluen	111	0,867	1,497	+ 4	Na; $CaCl_2$; Site moleculare/ Distilare
Xilen (amestec *o-, m-, p-*)	137-140	~0,86	~1,50	+ 27	Na; $CaCl_2$; Site moleculare/ Distilare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Constante fizice ale unor substanțe organice

Denumirea	p.f. °C	p.t.	d_4^{20}
1. HIDROCARBURI			
benzen	80		0,87
ciclohexenă	82,5-83,5		0,81
dibenzil		50-52	
4,4'-di-*t*-butilbenzen		77-79	
4,4'-di-*t*-butildifenil		127-128	
difenil		68-70	
p-xilen	137-138		0,861
2. COMPUȘI CARBONILICI			
benzalacetofenona	78	52-54	
benzaldehida	177-179		1,05
benzil		94-95	
benzofenona	187-190 (15mmHg)	48-49	
benzoina		133-135	
ciclohexanona	154-156		0,947
dibenzalacetona		113	
p-hidroxipropiofenona		148-150	
3. COMPUȘI CU AZOT			
acetanilida		114	
p-aminoazobenzen		124-125	
p-anilino-β-fenilpropiofenona		175-176	
benzanilida		164-165	
benzofenonoxima		140-141	
p-bromoacetanilida		167	

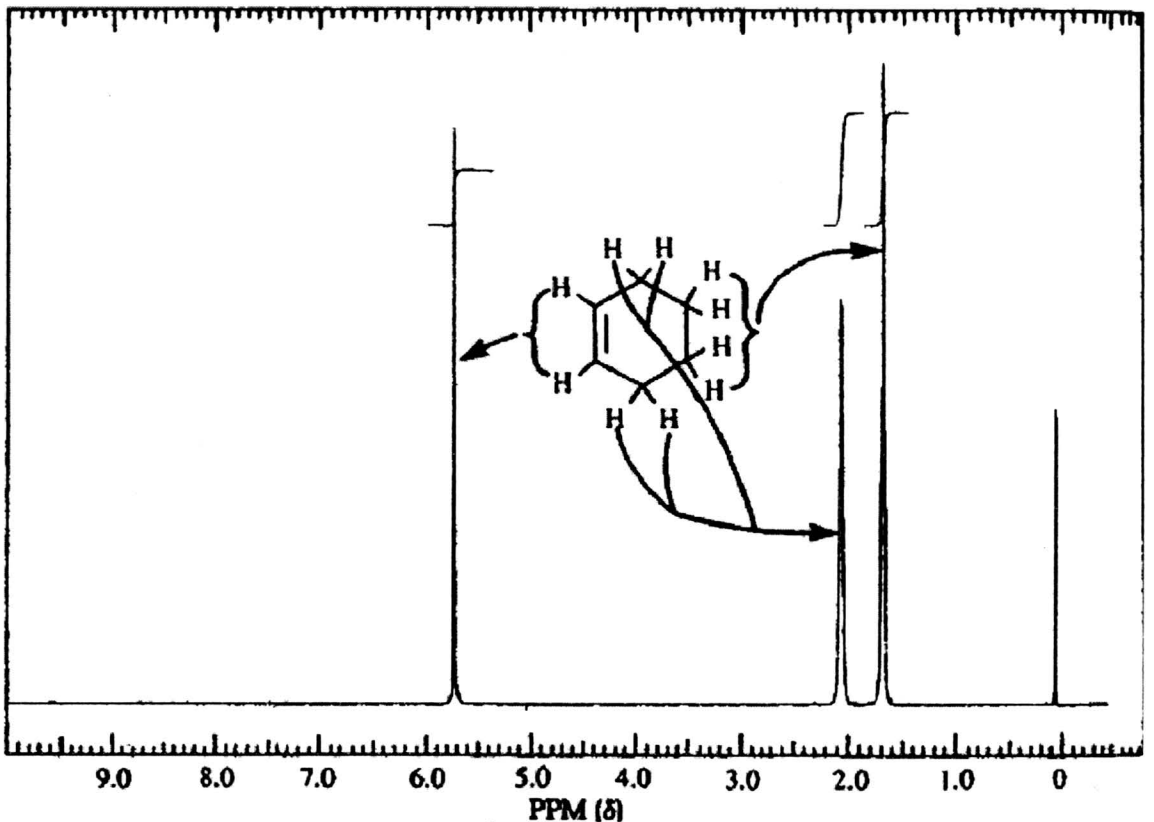
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ε-caprolactama		69-71	
ciclohexanonoxima		86-89	
p-cloronitrobenzen		83-84	
diazoaminobenzen			
difenilhidantoina		295-300	
2,4-dinitroanilina		178-180	
2,4-dinitroclorobenzen		48-50	
2,4-dinitrodifenil amina		154-156	
2,4-dinitrofenilhidrazina		200 (desc.)	
ftalimida		233	
m-nitrobenzoat de metil		74-75	
4. Acizi organici şi derivaţi			
acid antranilic		146-147	
acid benzilic		150-151	
acid benzoic		121	
benzoat de metil	197-199		1,084-1,089
clorură de benzoil	197		1,21
acid 2-ciclohexilacetic			
acid 2-ciclohexenilacetic			
ciclohexilmalonat de etil			
acid propionic	141-142		1,387
propionat de fenil		211	
acid *m*-nitrobenzoic			
5. Derivaţi halogenaţi			
1-bromo-2-hidroxiciclohexan			
bromură de alil	69-72		1,43
bromură de n-butil	101,6		1,275
clorobenzen	130-132		1,107-1,109

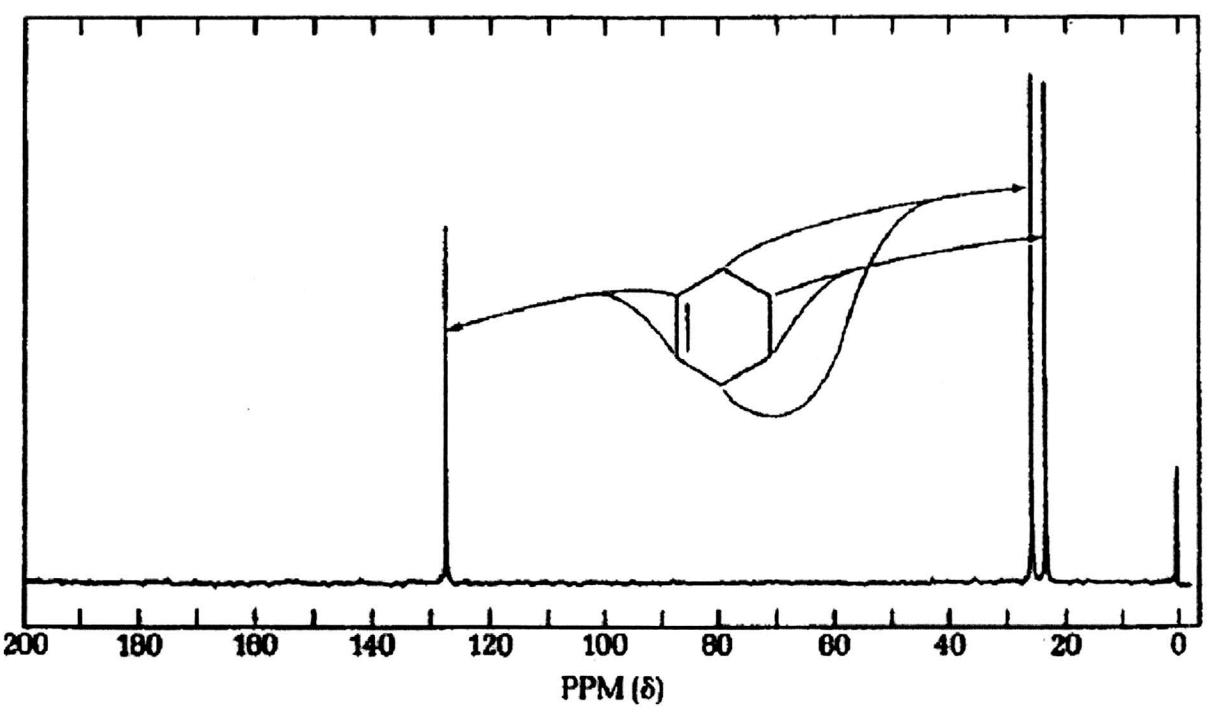
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1-clorobutan	77-78		0,884-0,886
n-cloropentan	106-108		0,88
clorotrifenilmetan		109-111	
clorură de t-butil	49-51		0,85
1,2-dibromociclohexan			
tetraclorură de carbon	77	1,592	
6. ALCOOLI			
alcool alilic	95-97		0,78
n-butanol	118		0,81
t-butanol	82-83		0,78
1,2-*cis*-ciclohexandiol	97-98		
1,2-*trans*-ciclohexandiol		101-103	
ciclohexanol	66-68		0,947
pentanol	137-139		0,814-0,816
7. FENOLI			
dihiroxidinaftol			
fenol	180-182	43	1,065-1,070
β-naftol		121-123	
8. ETERI			
alil etil eter	65-68		
alil fenil eter			
9. COMPUŞI CU SULF			
acid 2,5-dimetilbenzen-sulfonic		86	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

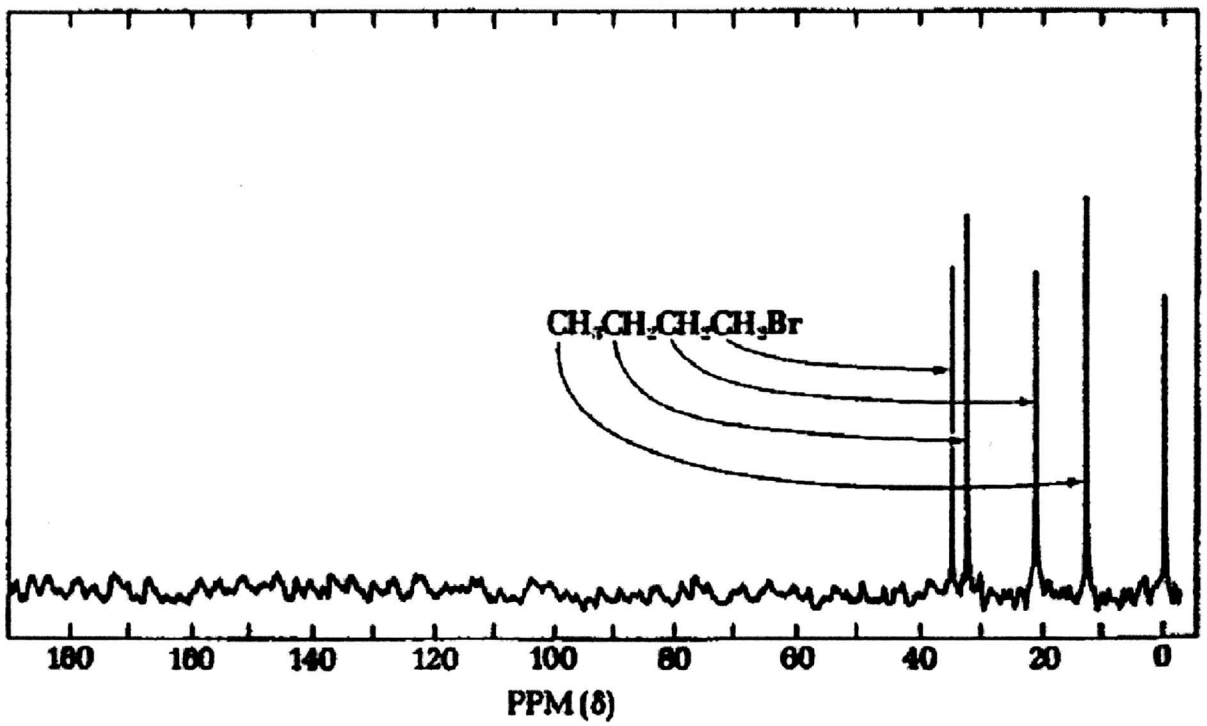


Spectrul ^{1}H-RMN al ciclohexenei

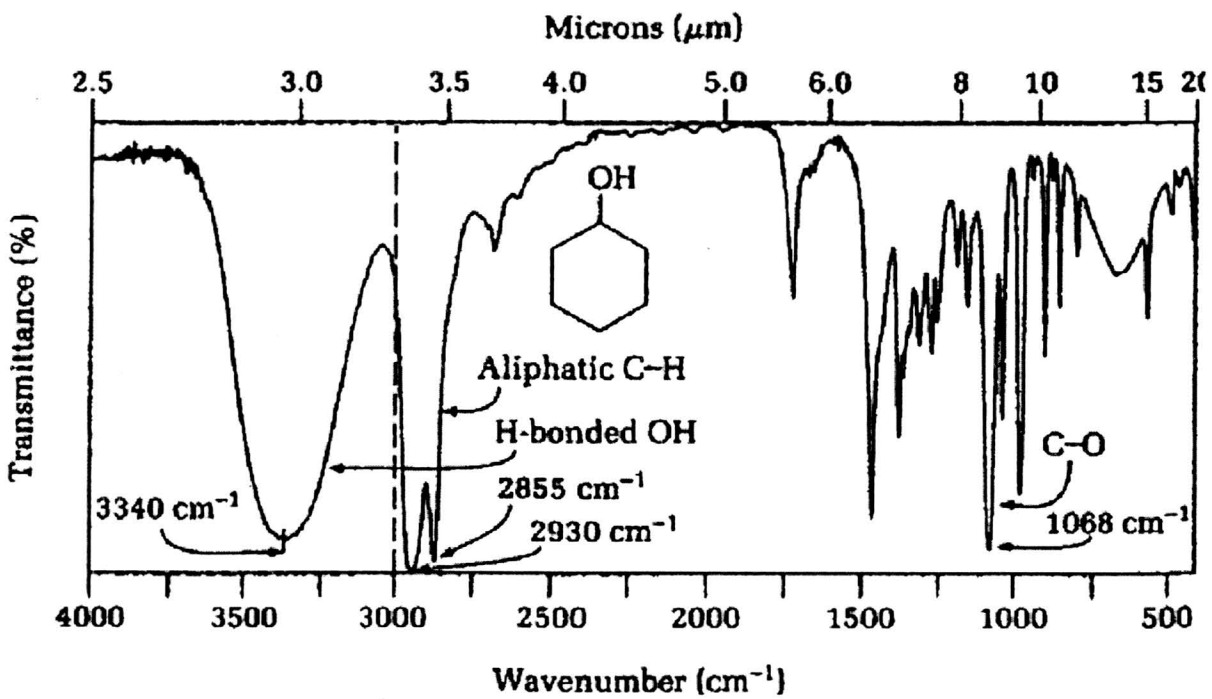


Spectrul ^{13}C-RMN al ciclohexenei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

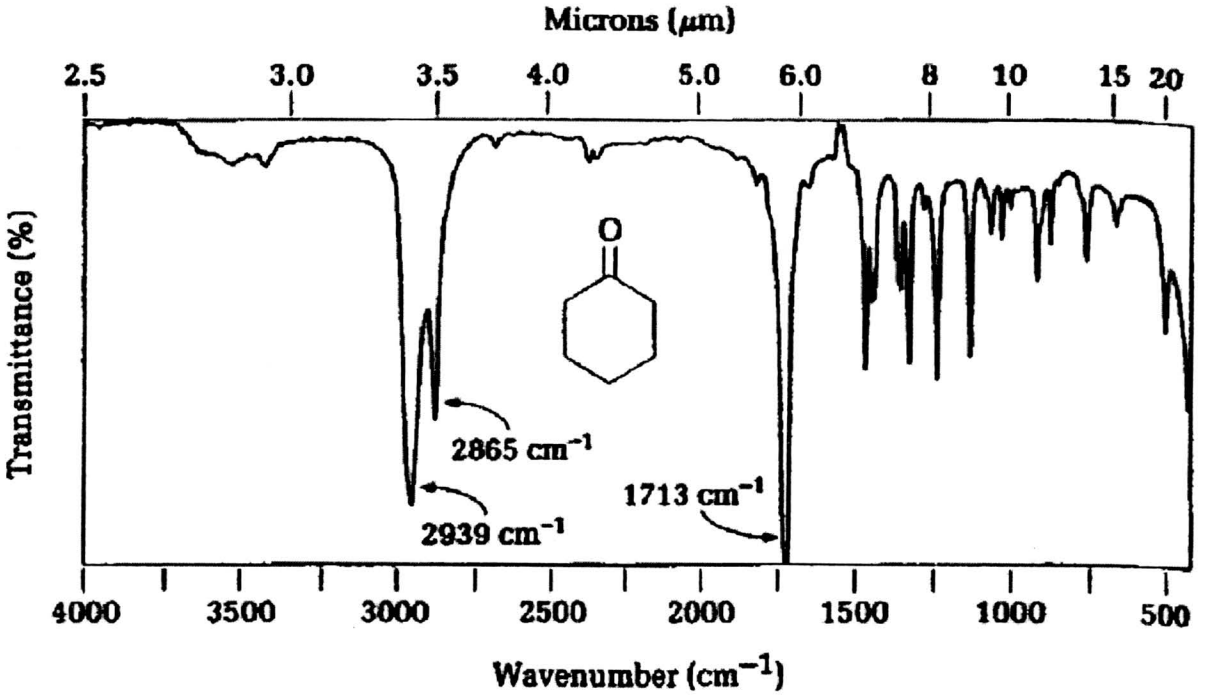


Spectrul ^{13}C-RMN al 1-bromobutanului

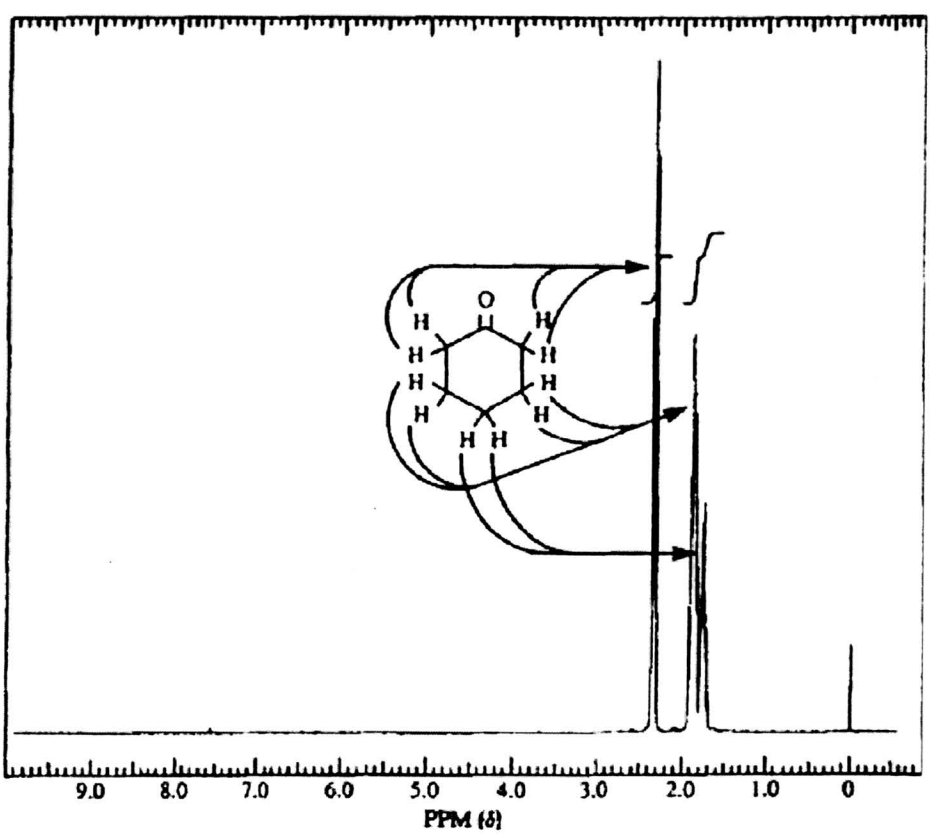


Spectrul IR al ciclohexanolului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

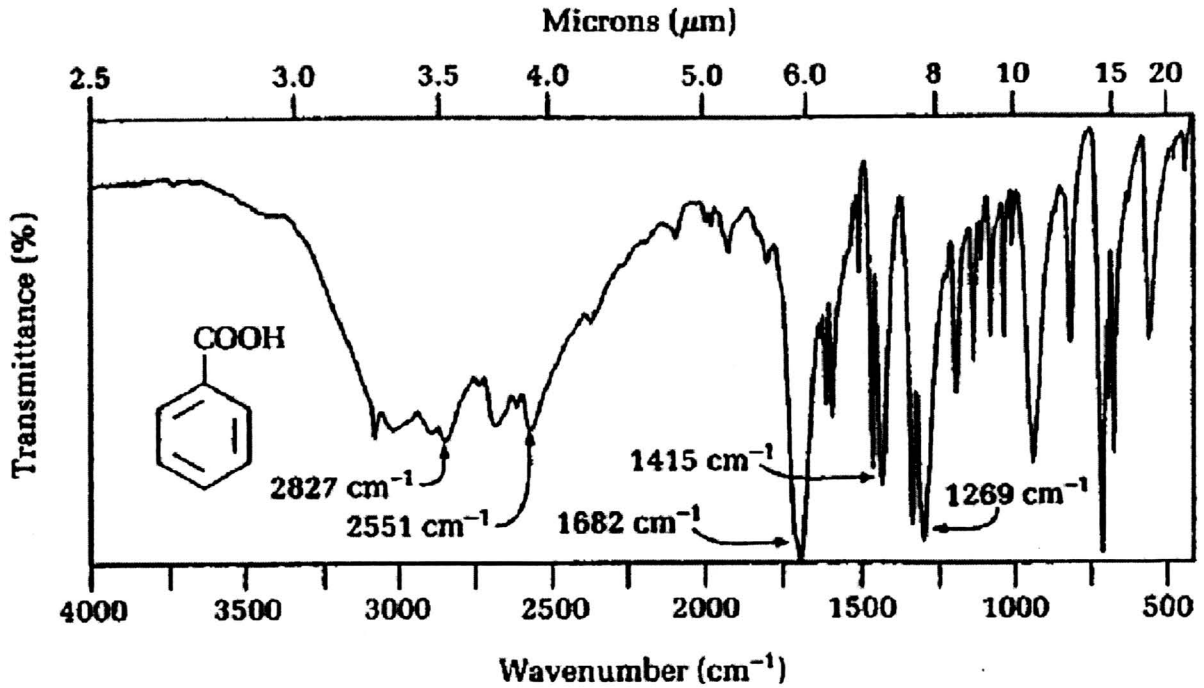


Spectrul IR ciclohexanonei

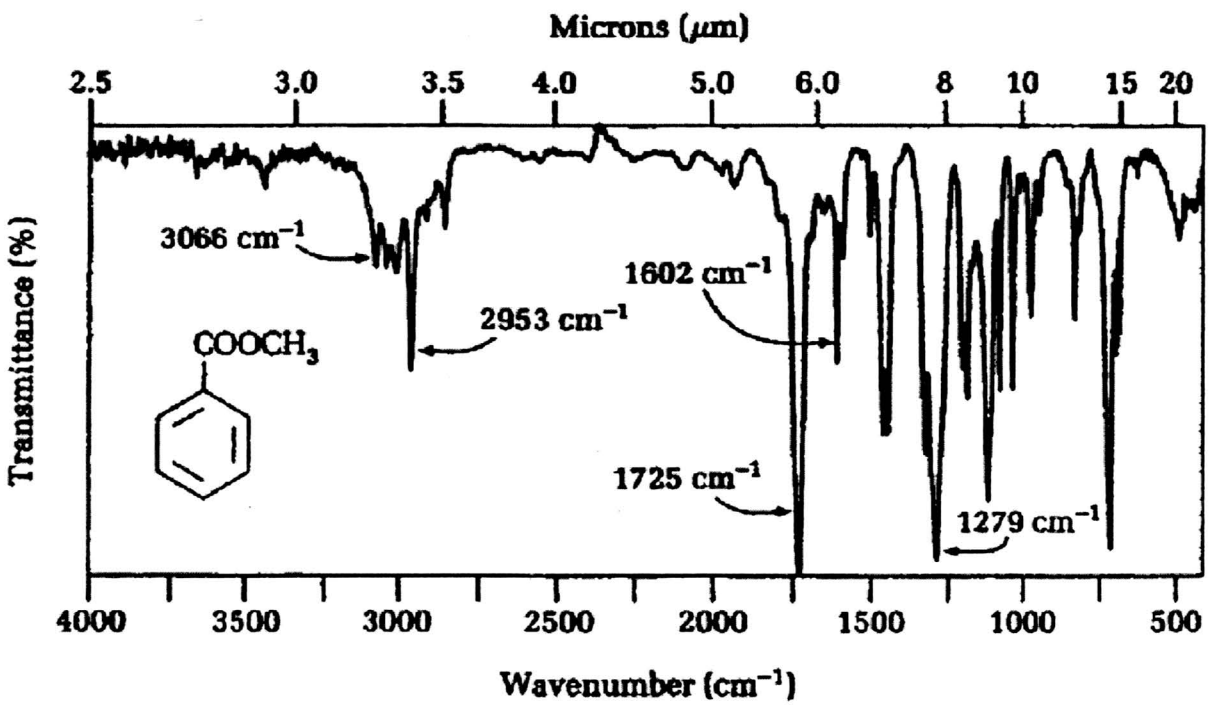


Spectrul ^{1}H-RMN al ciclohexanonei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

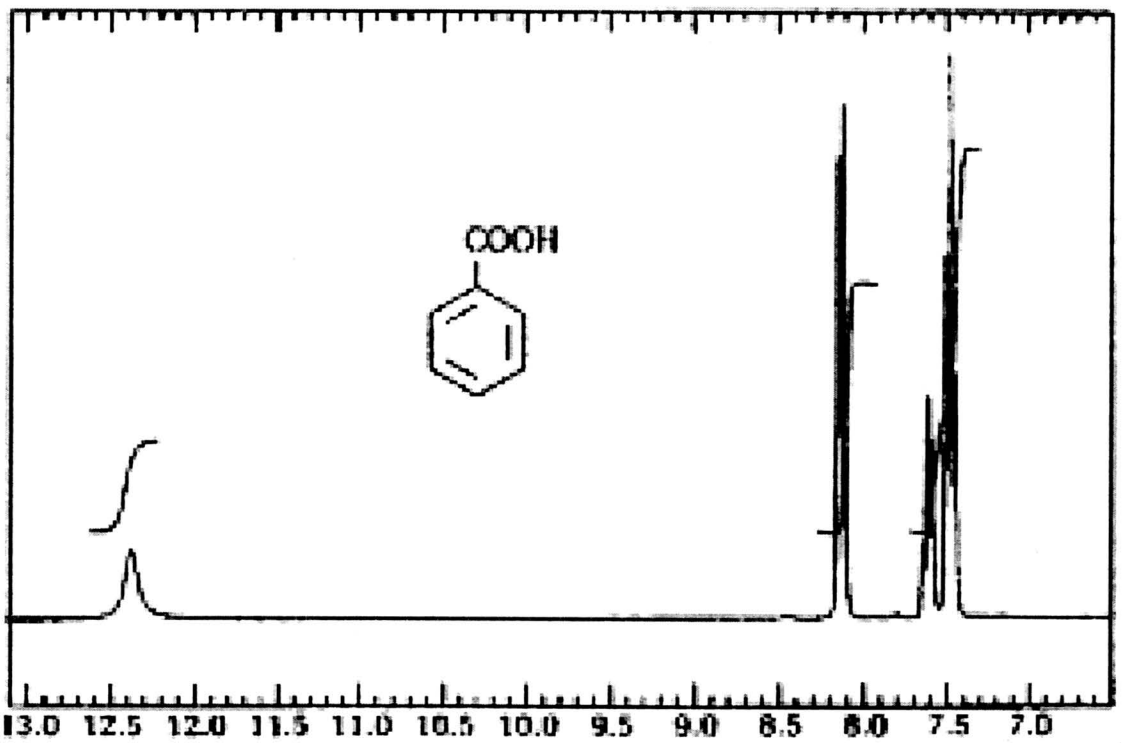


Spectrul IR al acidului benzoic

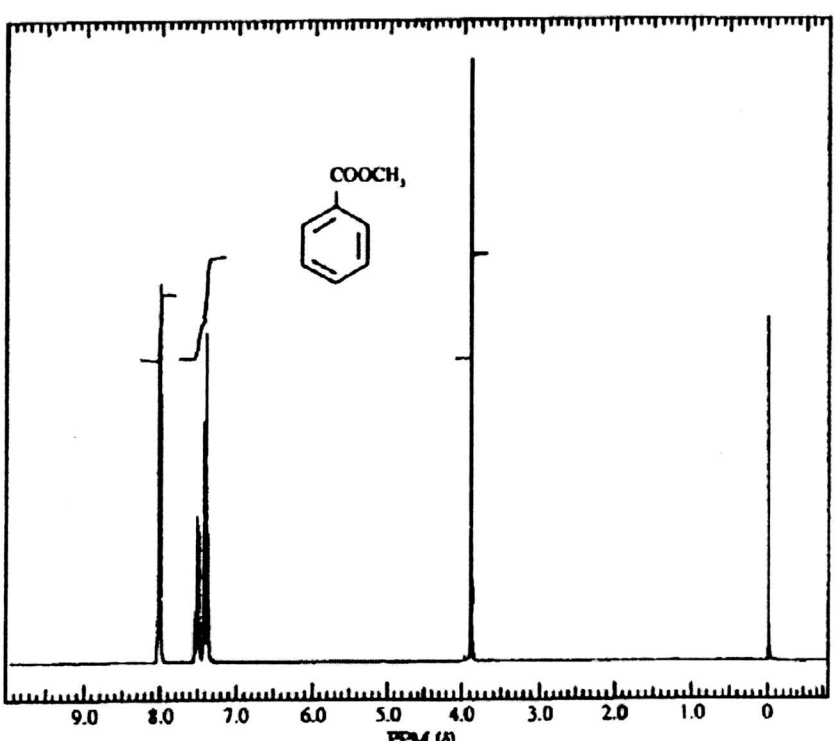


Spectrul IR al benzoatului de metil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

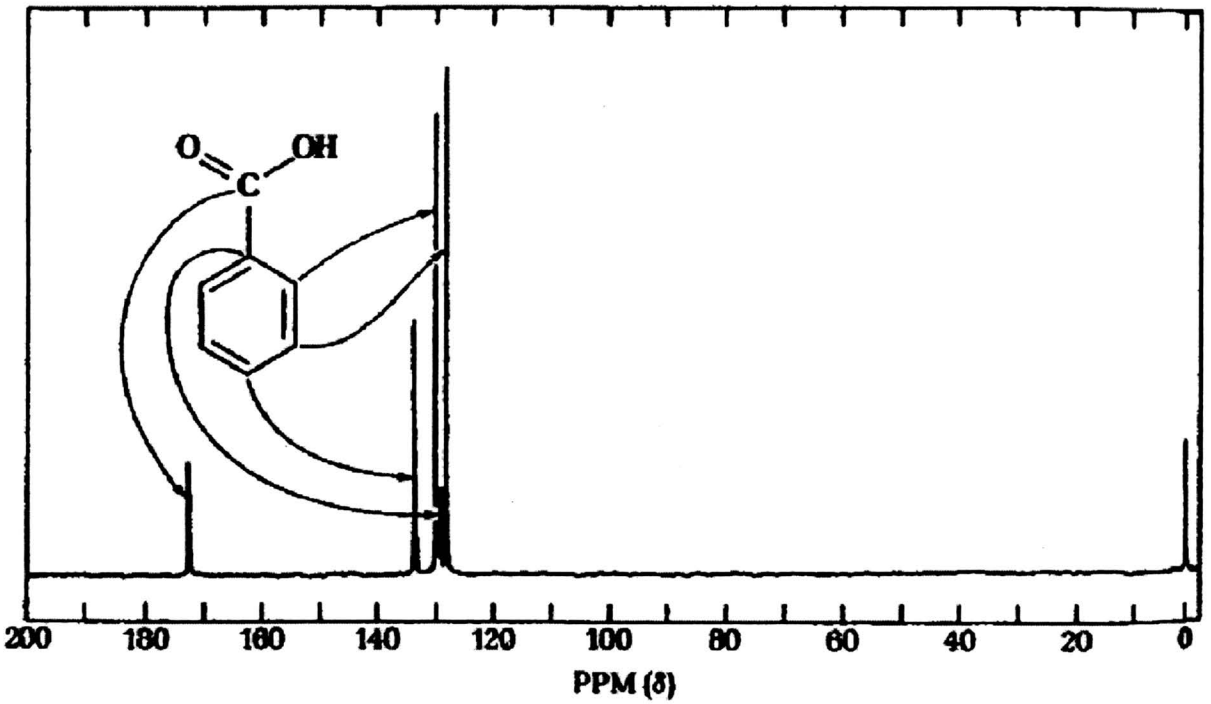


Spectrul ^{1}H-RMN al acidului benzoic

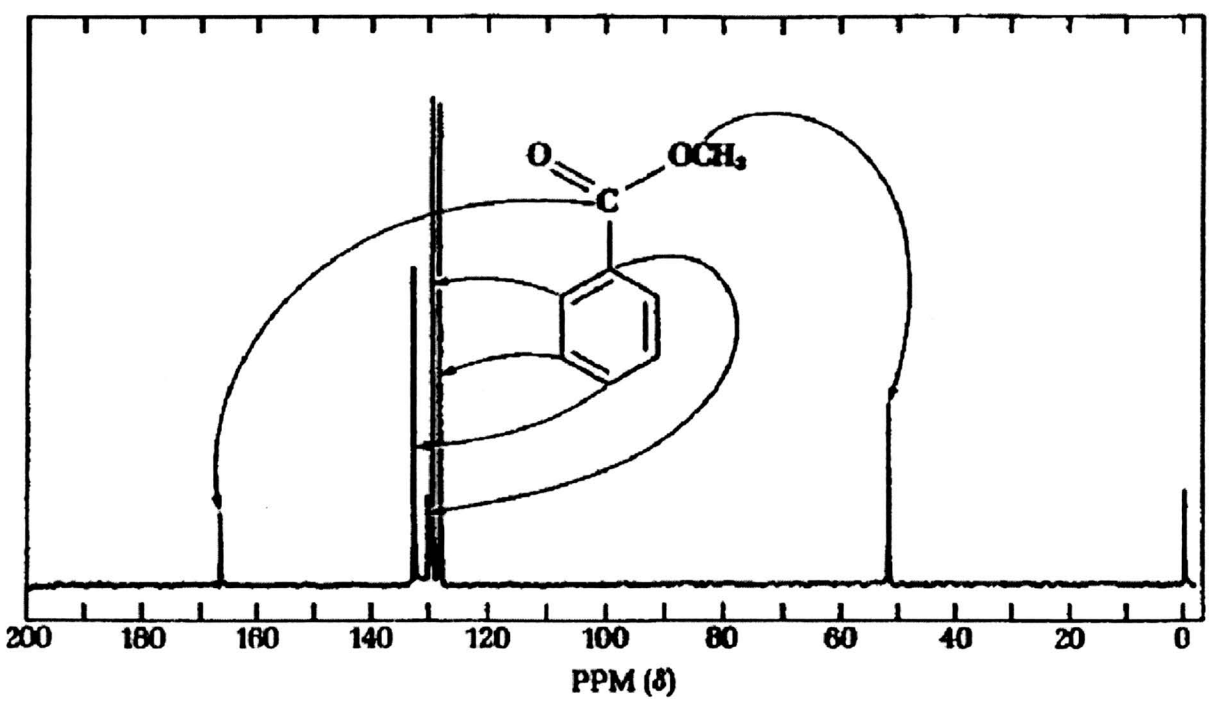


Spectrul ^{1}H-RMN al benzoatului de metil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

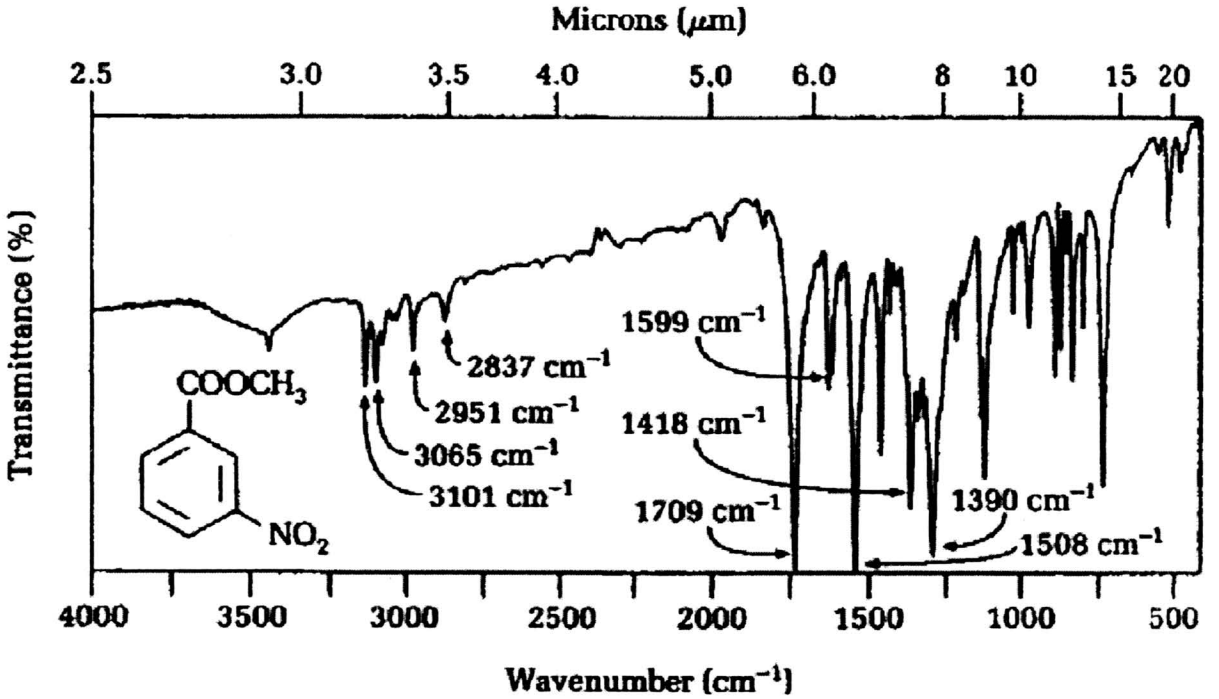


Spectrul ^{13}C-RMN al acidului benzoic

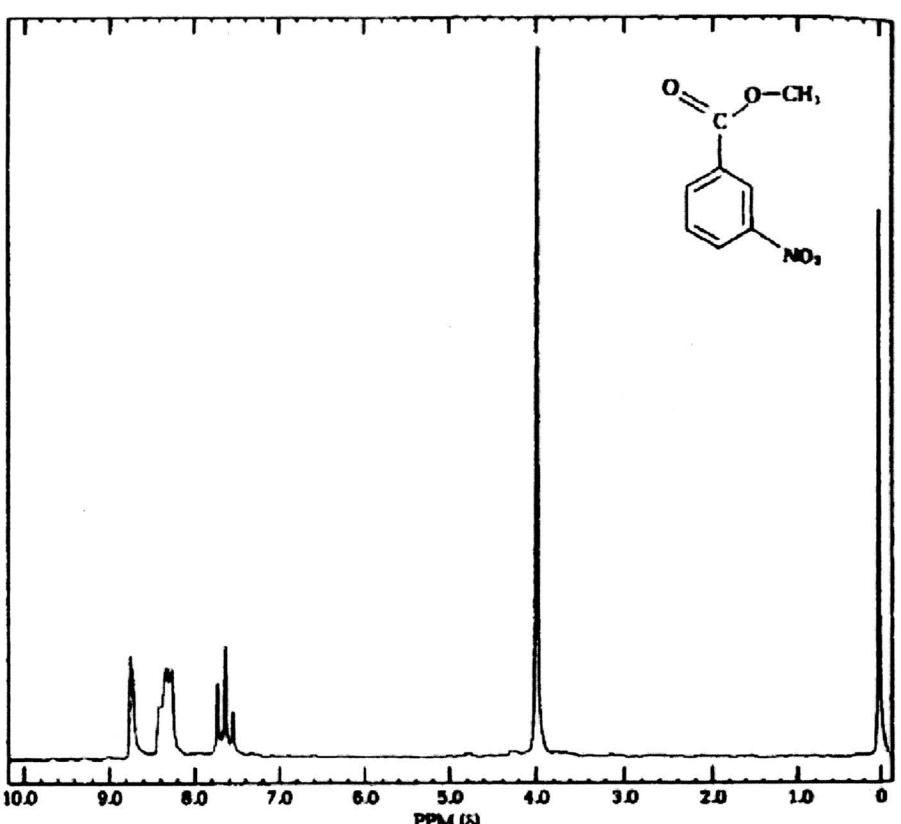


Spectrul ^{13}C-RMN al benzoatului de metil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

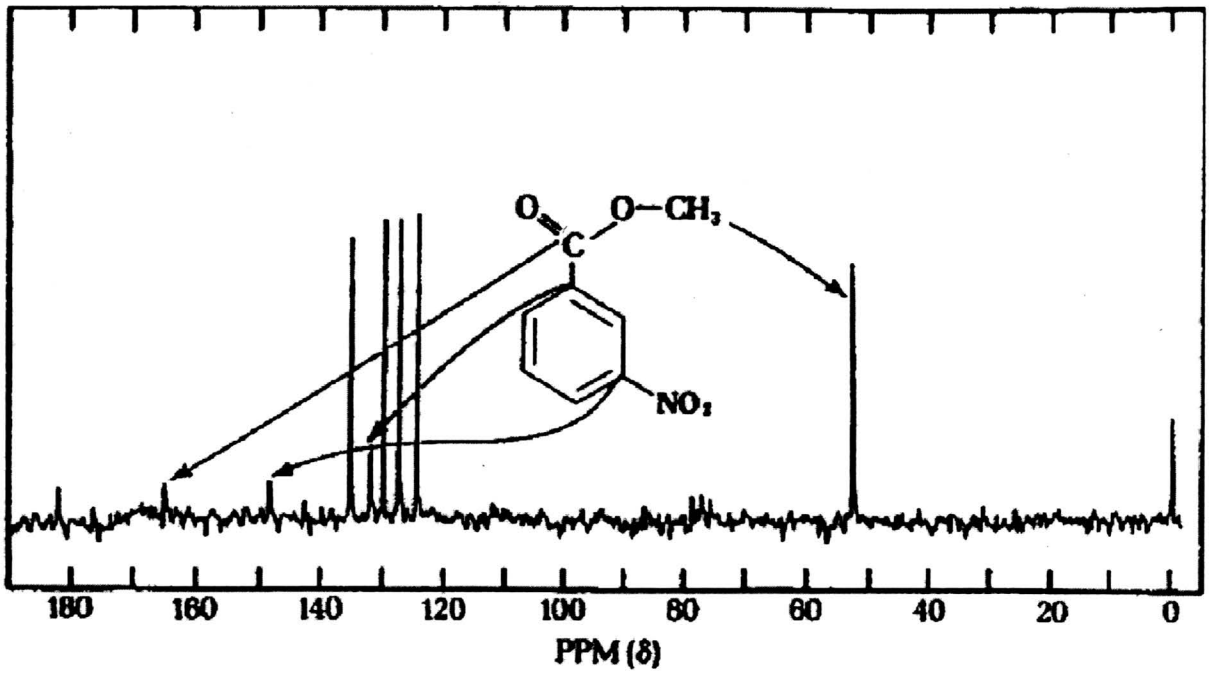


Spectrul IR al *m*-nitrobenzoatului de metil

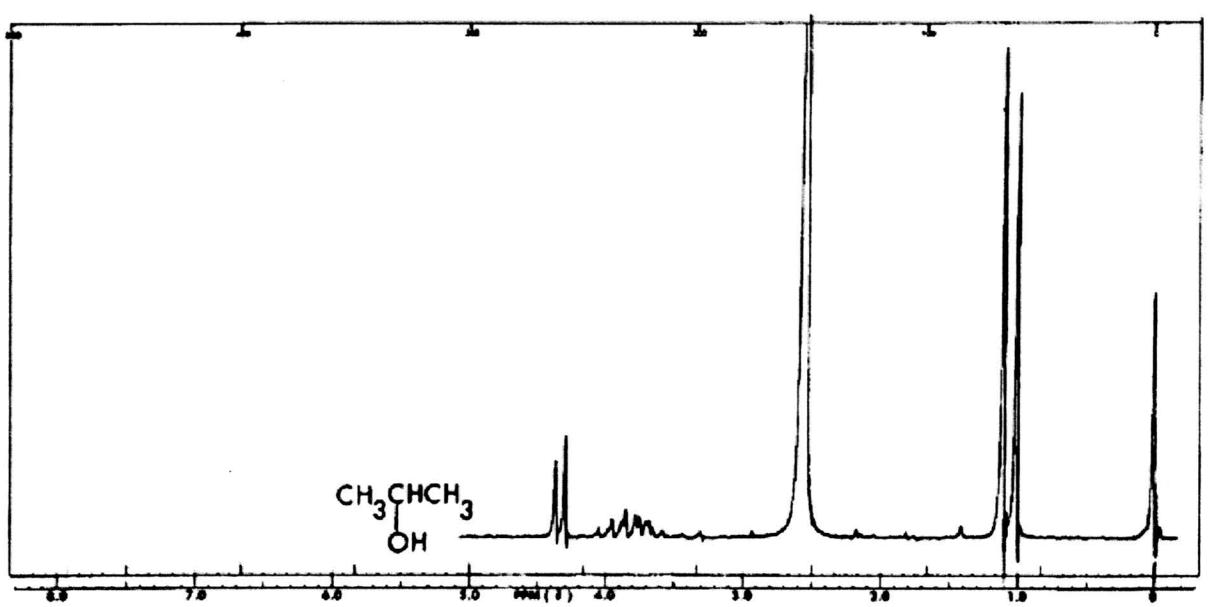


Spectrul ^{1}H-RMN al *m*-nitrobenzoatului de metil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

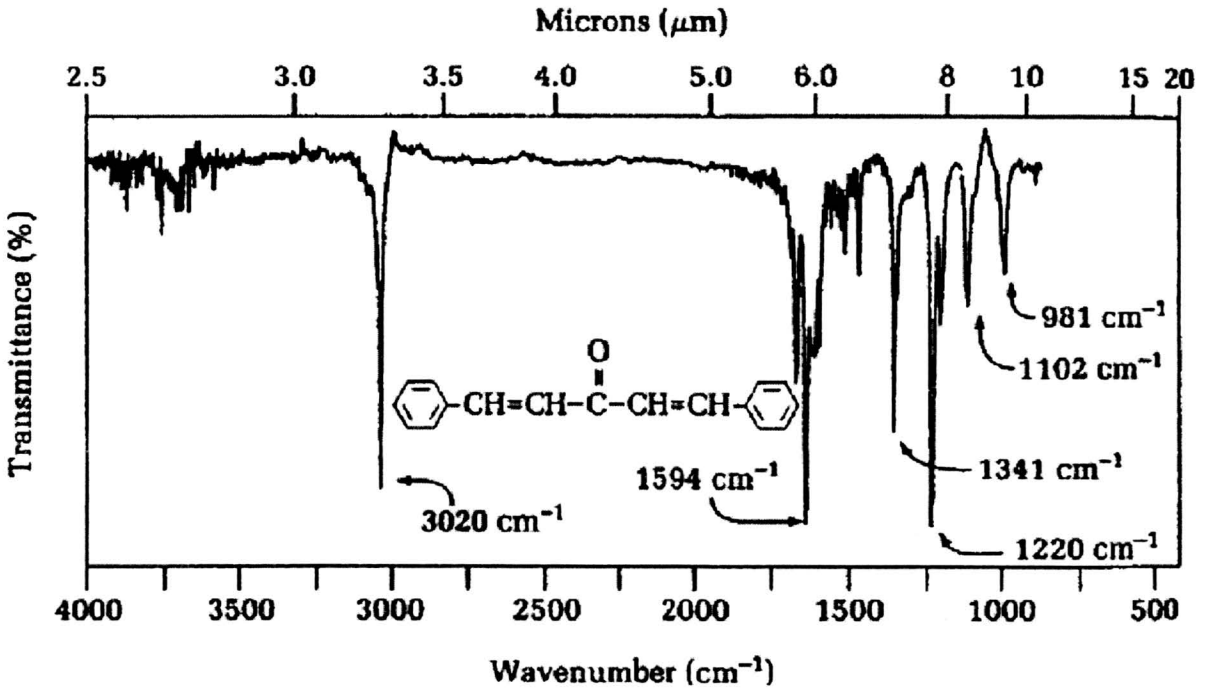


Spectrul ^{13}C-RMN al *m*-nitrobenzoatului de metil

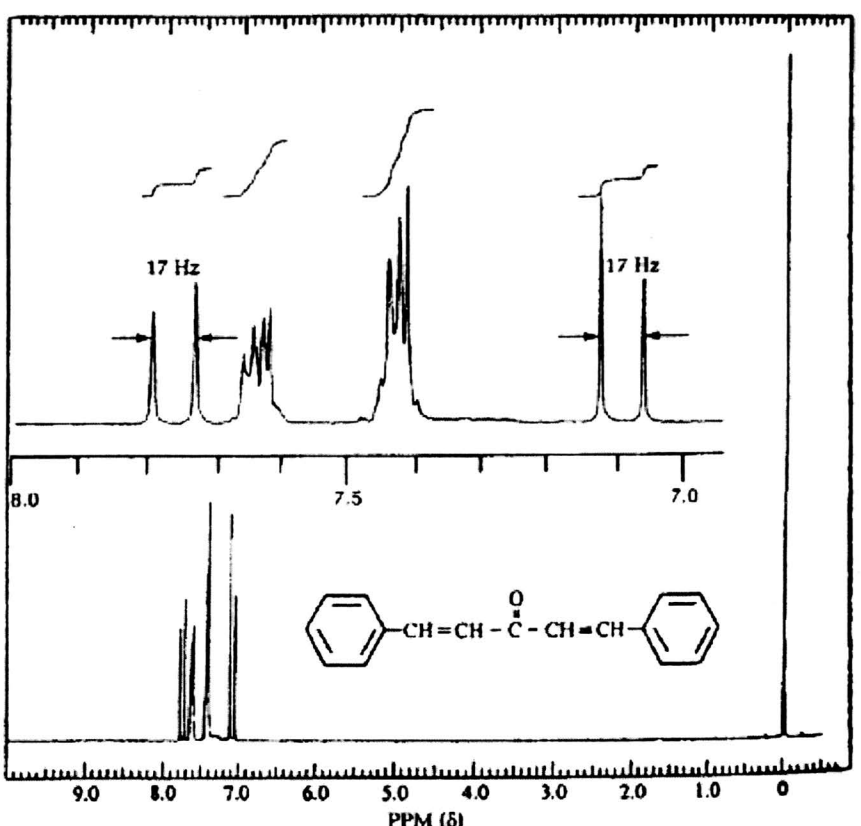


Spectrul ^{1}H-RMN al alcoolului *t*-butilic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

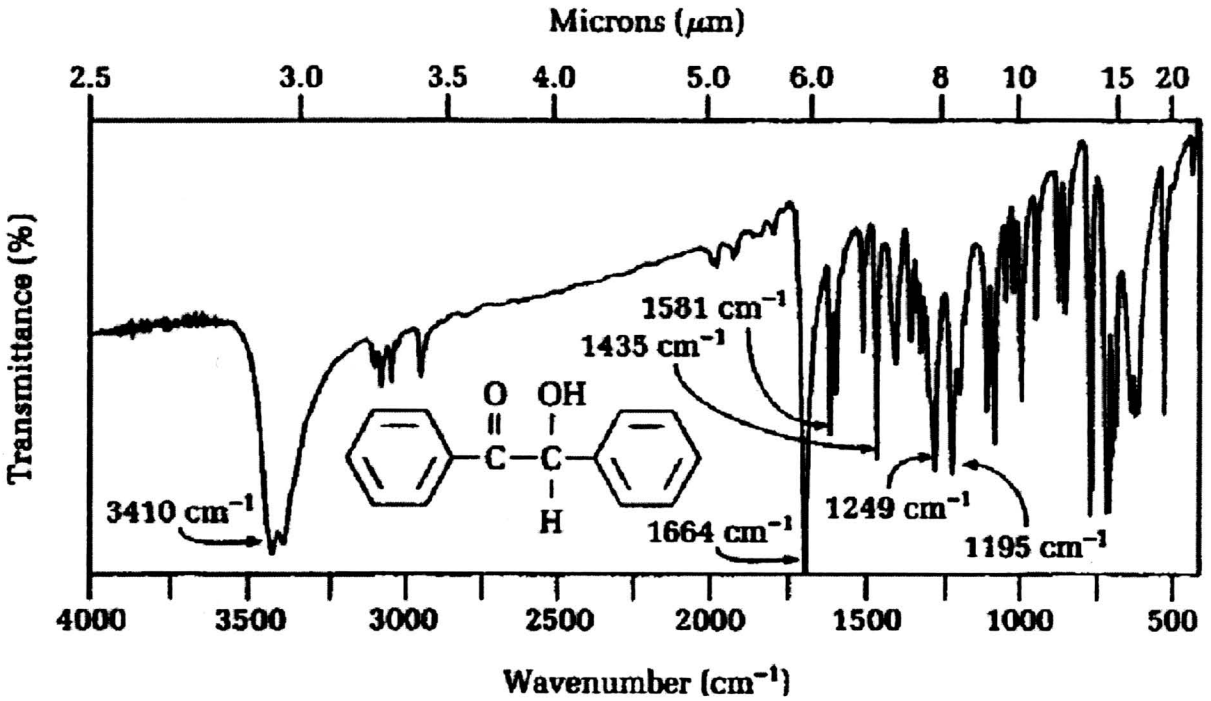


Spectrul IR al benzalacetonei

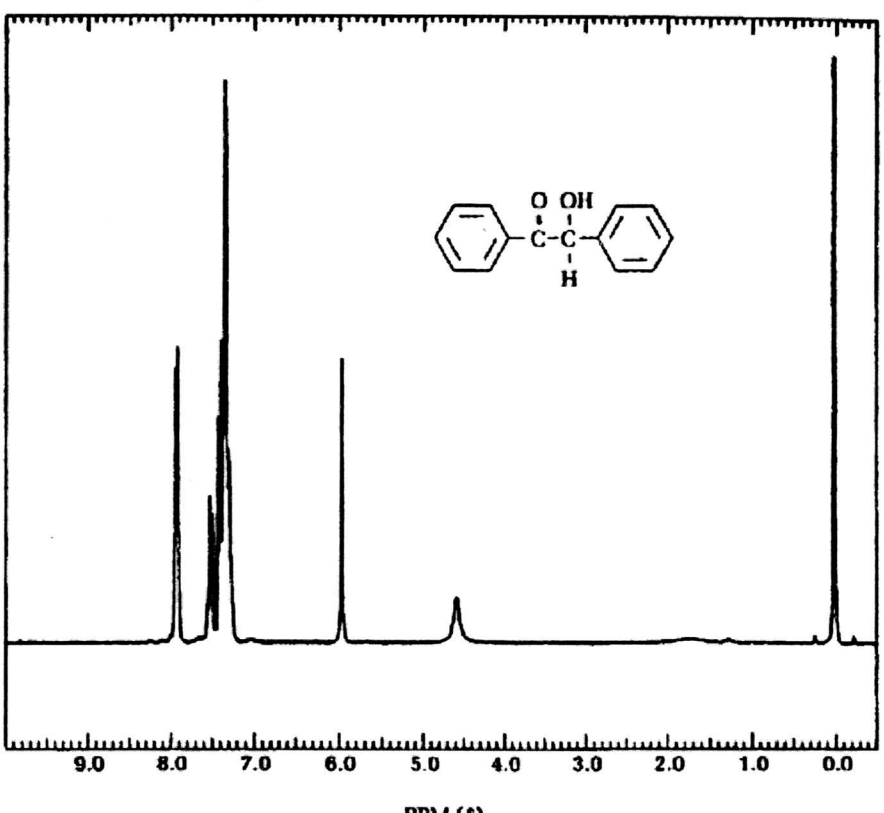


Spectrul ^{1}H-RMN al benzalacetonei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

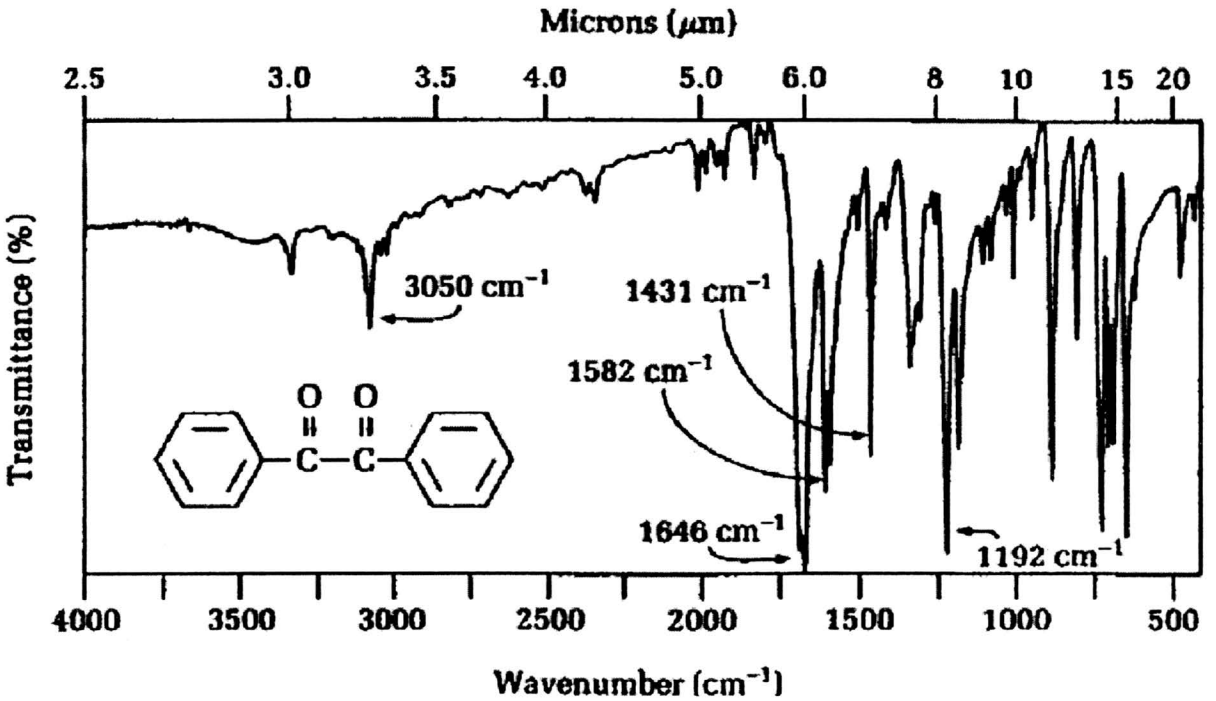


Spectrul IR al benzoinei

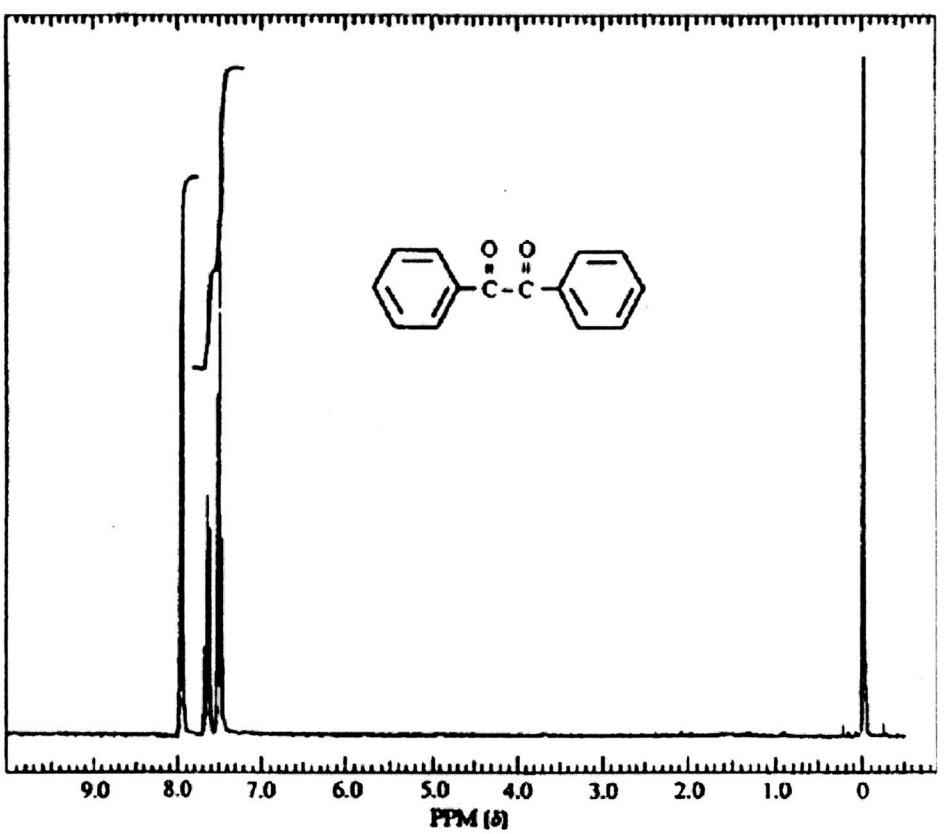


Spectrul ^{1}H-RMN al benzoinei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

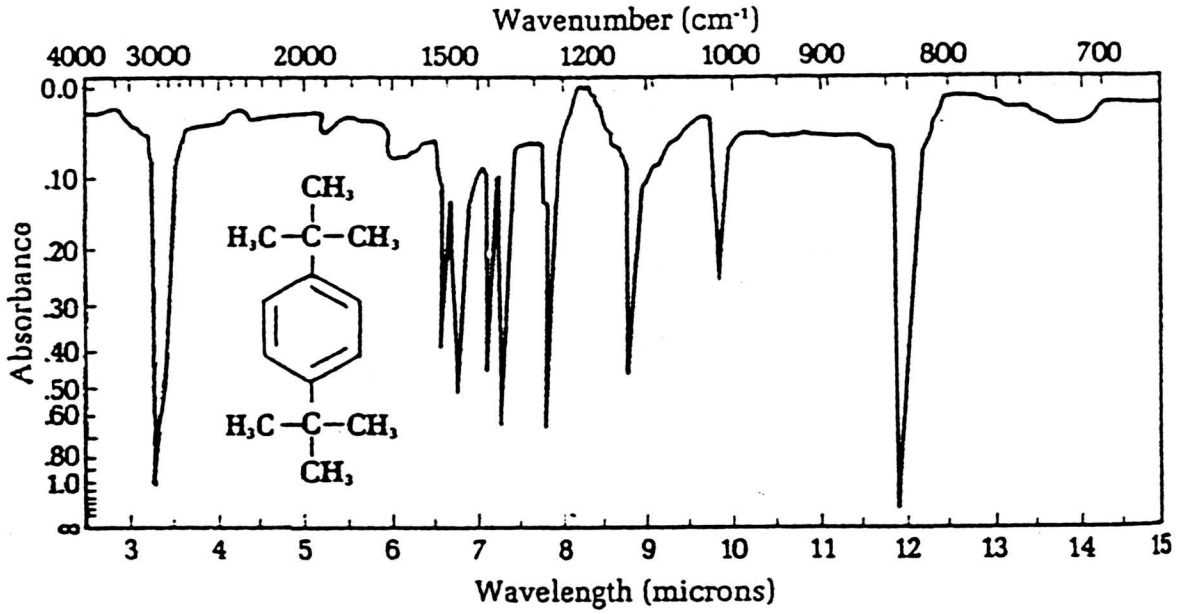


Spectrul IR al benzilului

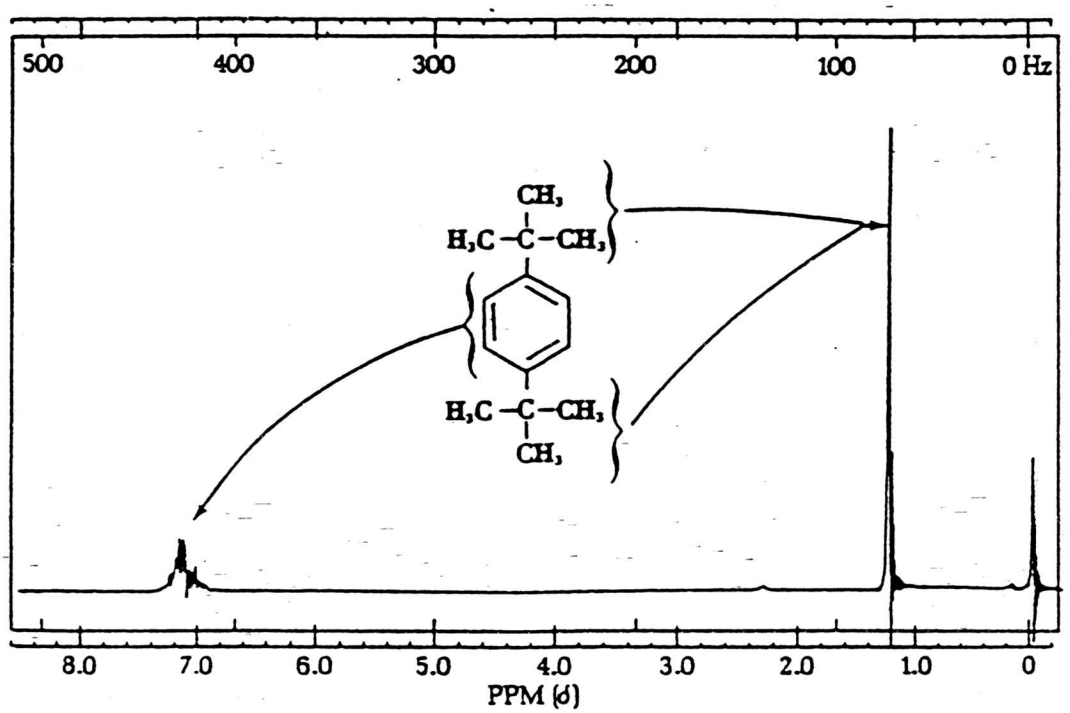


Spectrul ^{1}H-RMN al benzilului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

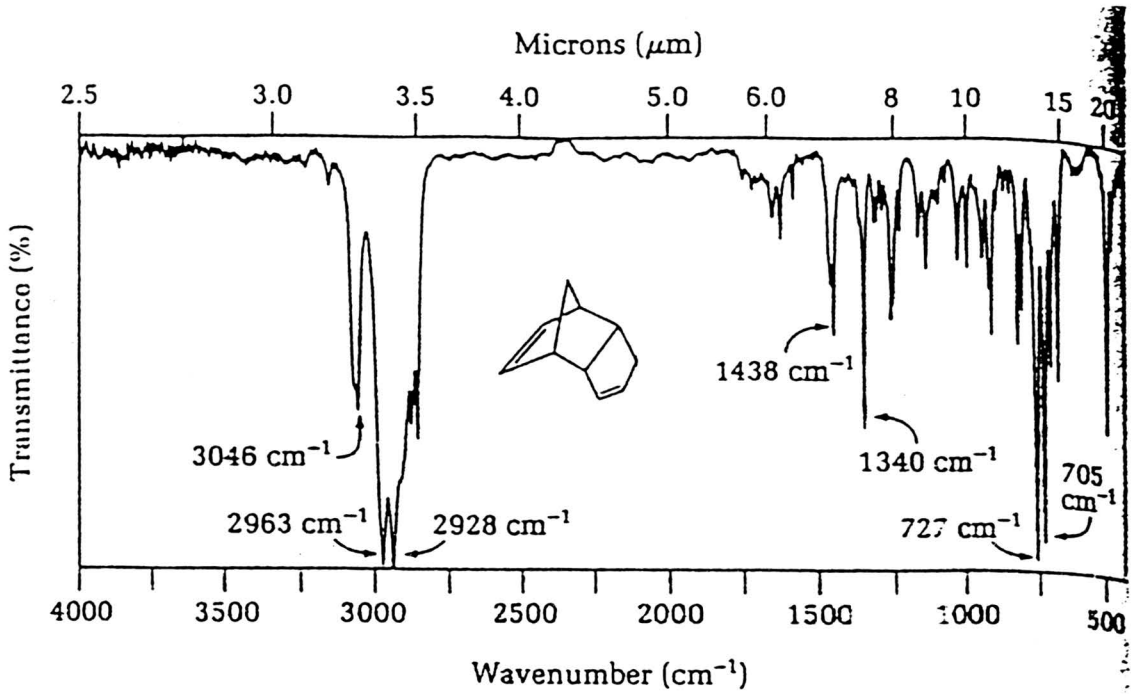


Spectrul IR al 1,4-di-*t*-butilbenzenului

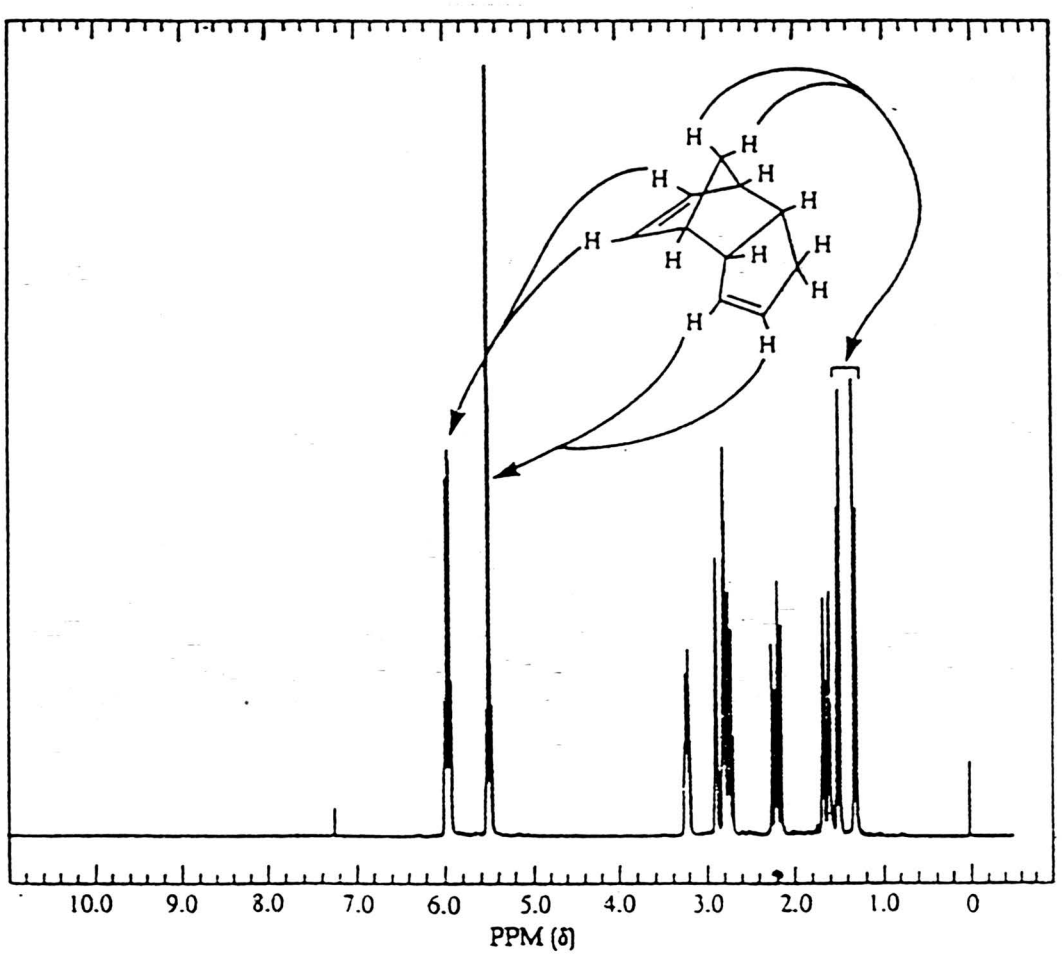


Spectrul ^{1}H-RMN al 1,4-di-*t*-butilbenzenului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

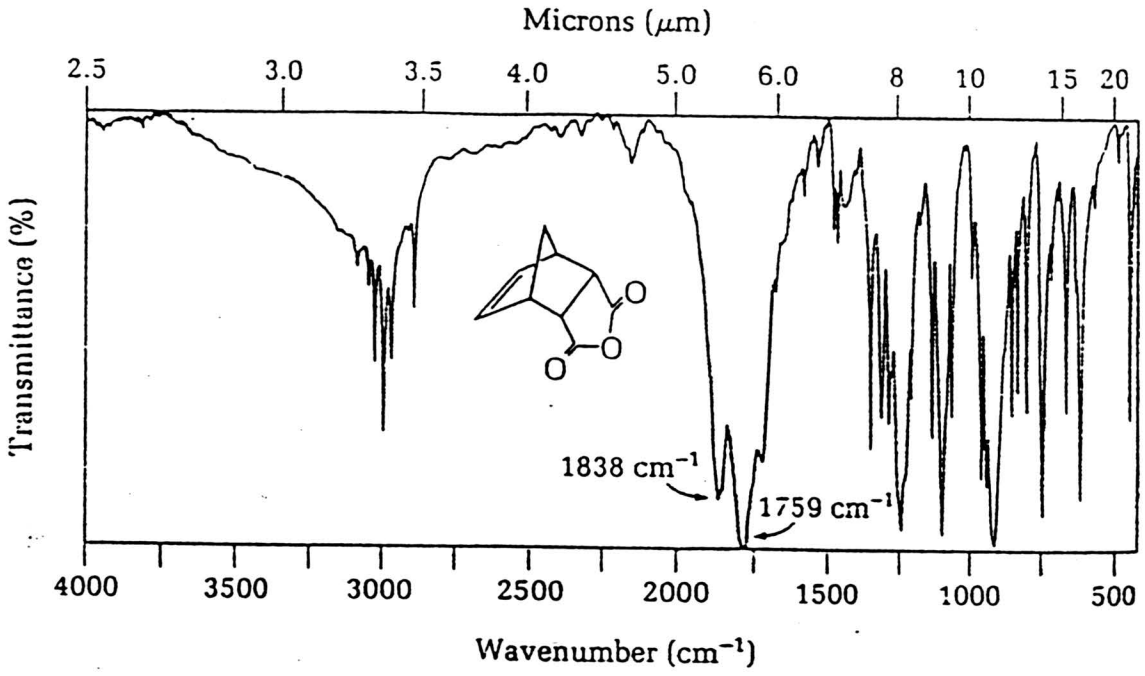


Spectrul IR al diciclopentadienei



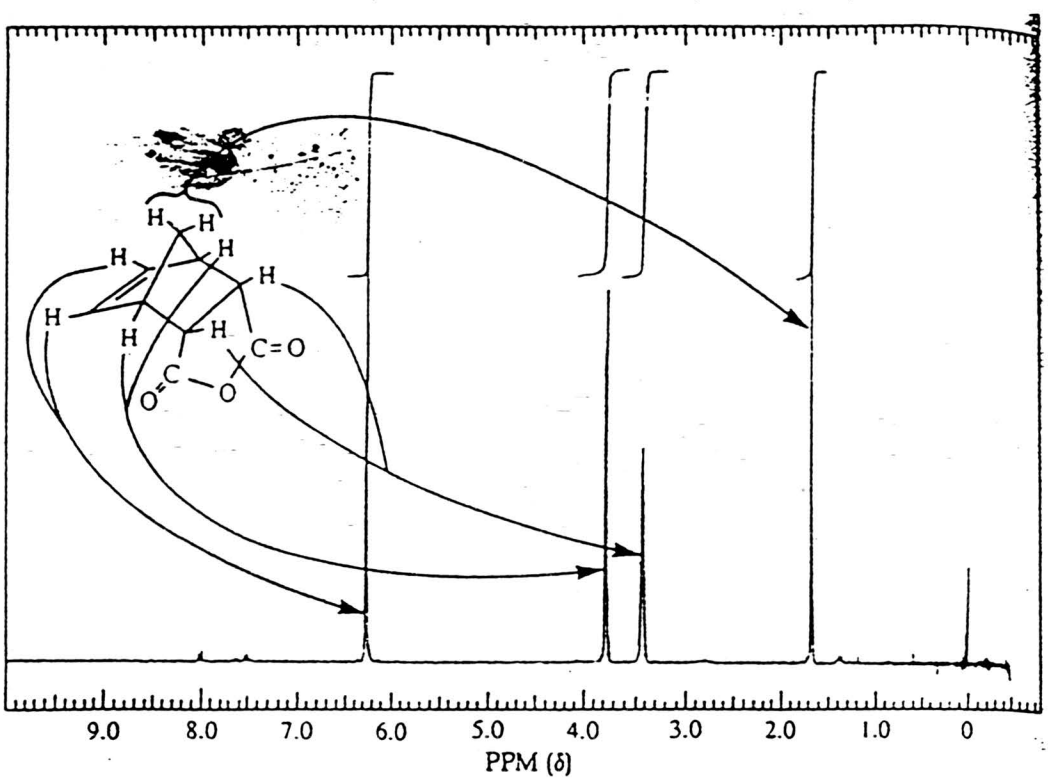
Spectrul ^{1}H-RMN al diciclopentadienei (250 MHz)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

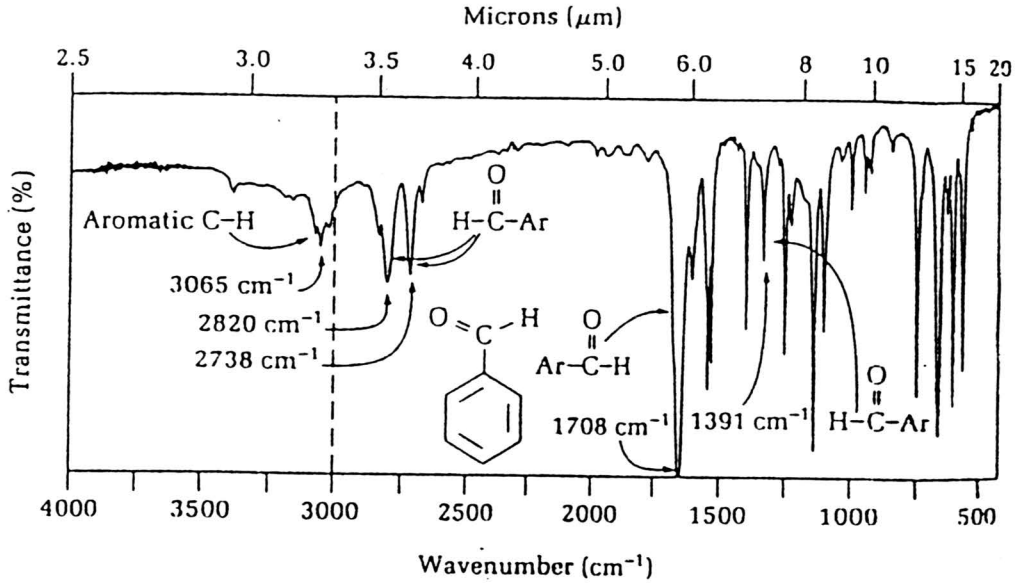


Spectrul IR al anhidridei acidului *cis*-norbornen-5,6-*endo*-dicarboxilic

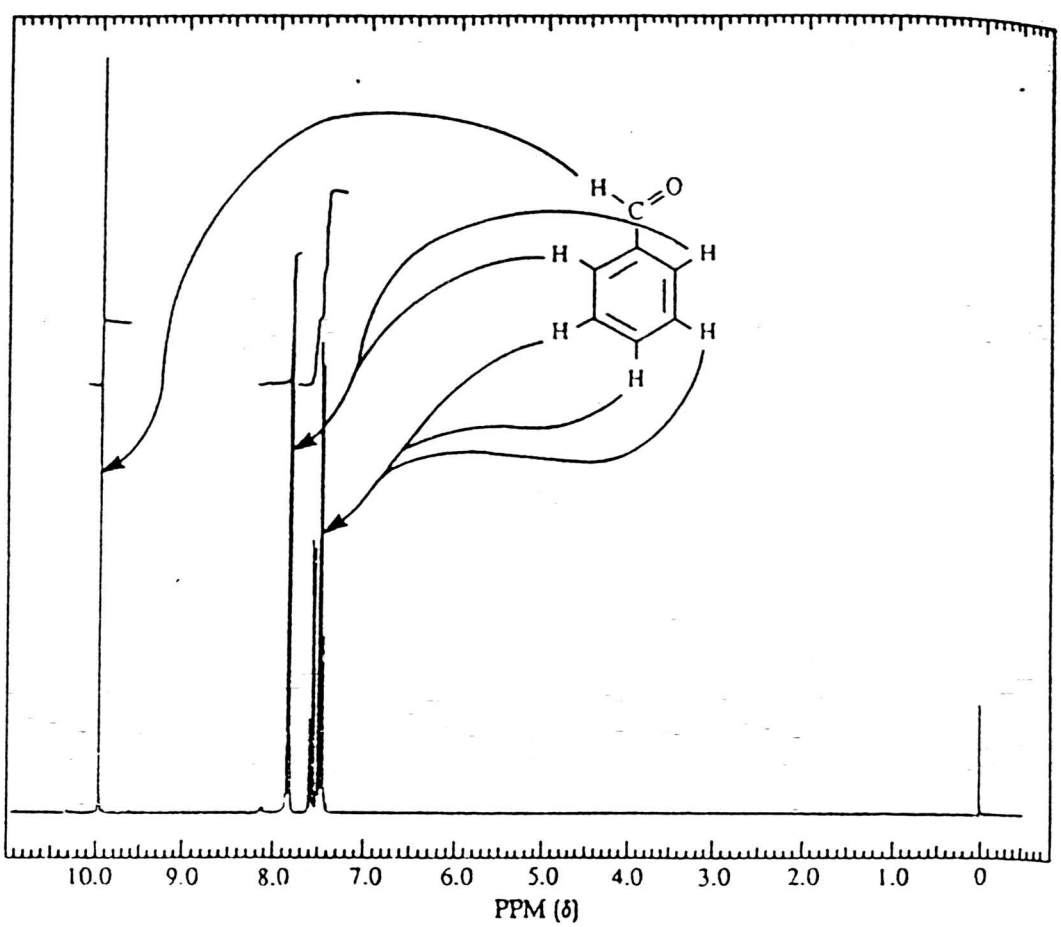
Spectrul ^{1}H-RMN al anhidridei acidului *cis*-norbornen-5,6-*endo*-dicarboxilic (250 MHz)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

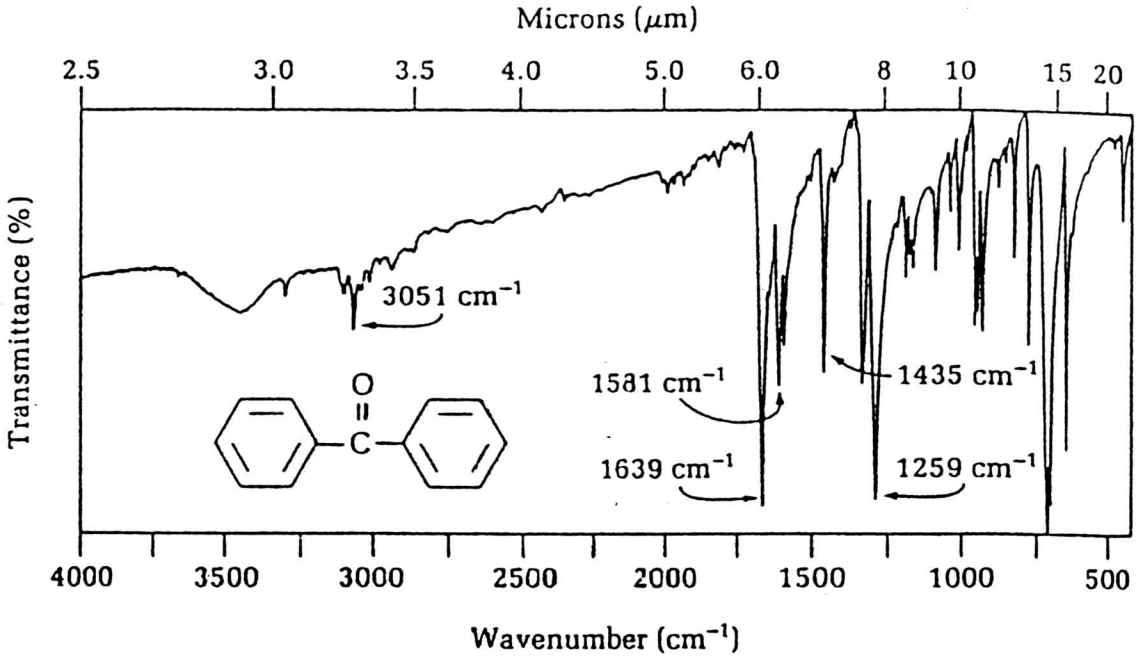


Spectrul IR al benzaldehidei

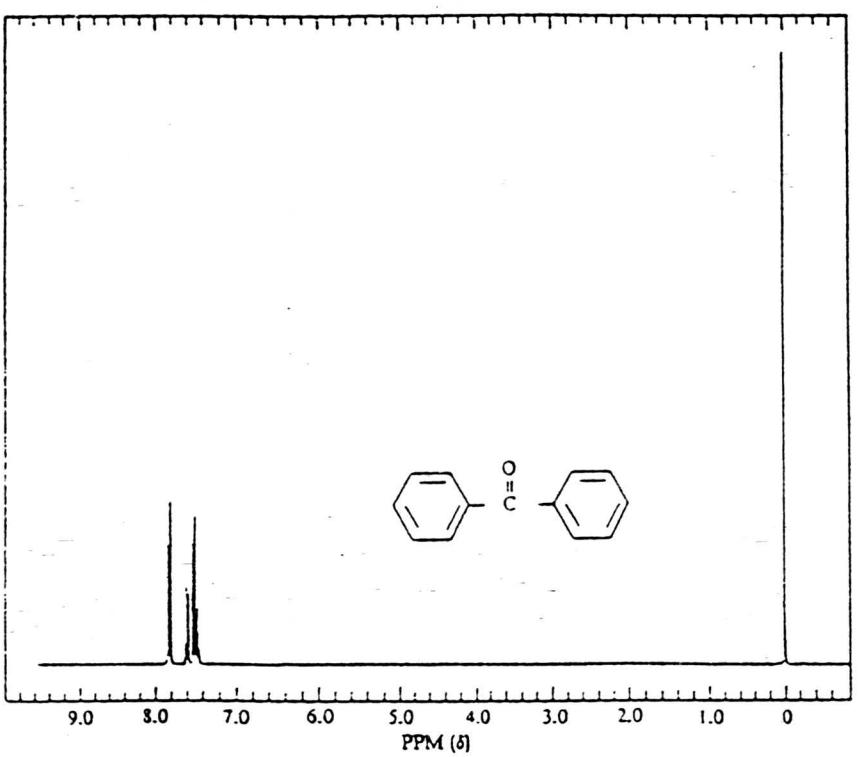


Spectrul ^{1}H-RMN al benzaldehidei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

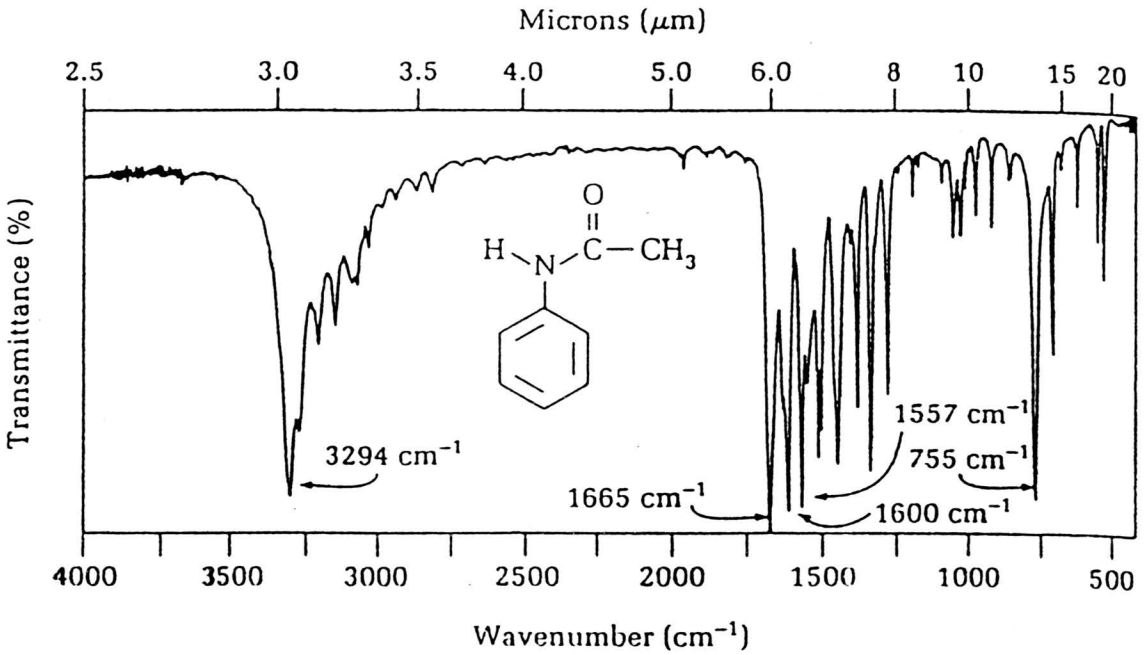


Spectrul IR al benzofenonei

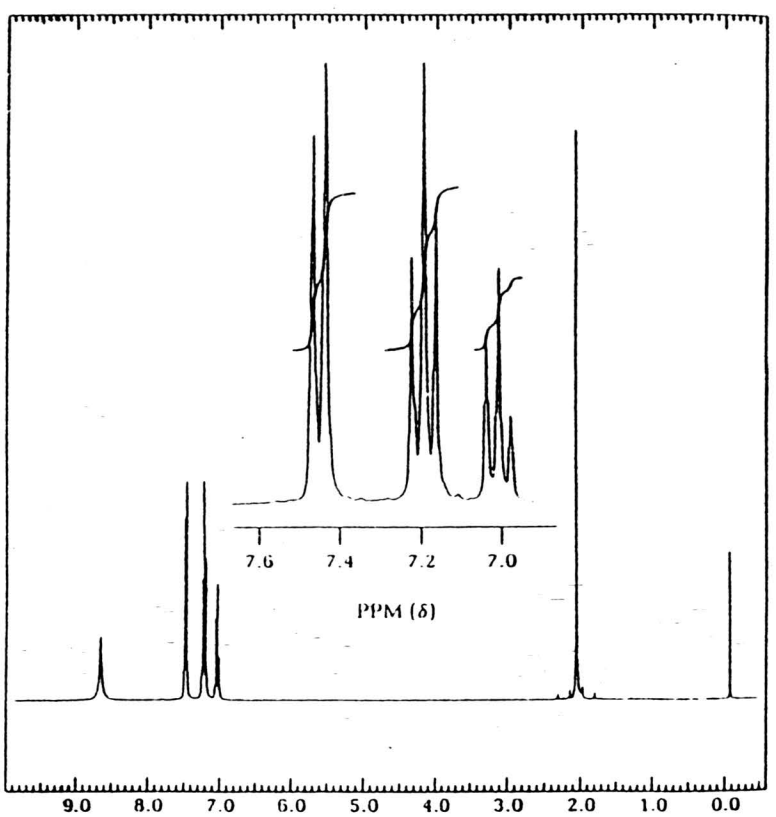


Spectrul ^{1}H-RMN al benzofenonei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

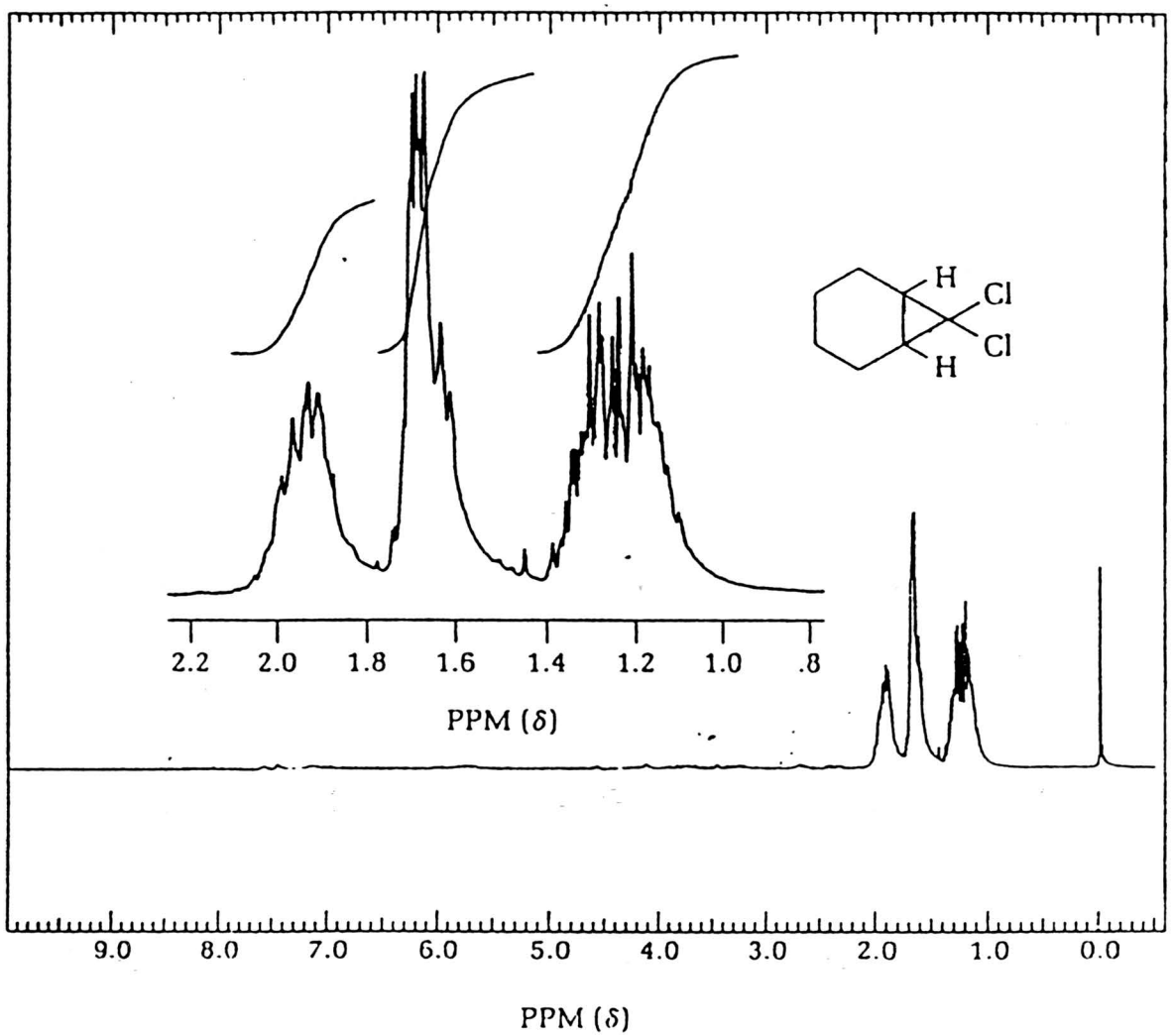


Spectrul IR al acetanilidei



Spectrul ^{1}H-RMN al acetanilidei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Spectrul ^{1}H-RMN al 7,7-diclorobiciclo[4.1.0]heptanului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1. M. Avram, *Chimie Organică*, Ed. Academiei, Bucureşti, 1983.
2. R.J. Pesseden, J.S. Pesseden, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole, California, 1986.
3. T.W.G. Solomons, *Organic Chemistry*, John Willey and Sons, New York, 1992.
4. C.Cercasov, I. Baciu, D. Popovici, *Capitole speciale de Chimie organică - Exerciţii şi probleme*, Ed. Univ.Bucureşti, 1995.
5. *Organicum-Chimie organică practică*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1959.
6. I. Pogany, M. Banciu, *Tehnică experimentală în chimia organică*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982.
7. I. Pogany, I. Schiketanz, M. Banciu, T. Constantinescu, *Lucrări de laborator. Chimie Organică, Produse farmaceutice, Antidăunători*, IPB, Bucureşti, 1980.
8. A.I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longman Group, London, 1970.
9. J. Baldwin, *Experimental Organic Chemistry*, Mc. Graw Hill, New York, 1965.
10. M. Chavanne, G.J. Beaudoin, A. Jullien, E. Flamand, Chimie Organique expérimentalè, Ed. Modulo, Québec, 1991.
11. K. Williamson, *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, D.C. Heath and Comp., Lexington, 1994.
12. D. Pasto, C. Johnson, M. Miller, *Experiments and Techniques in Organic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1992.
13. L-F Tietze, T. Eicher, *Reactions and synthesis in the Organic Chemistry Laboratory*, Oxford Univ. Press, Mill Valley, California, 1989.

VERIFICAT 2007

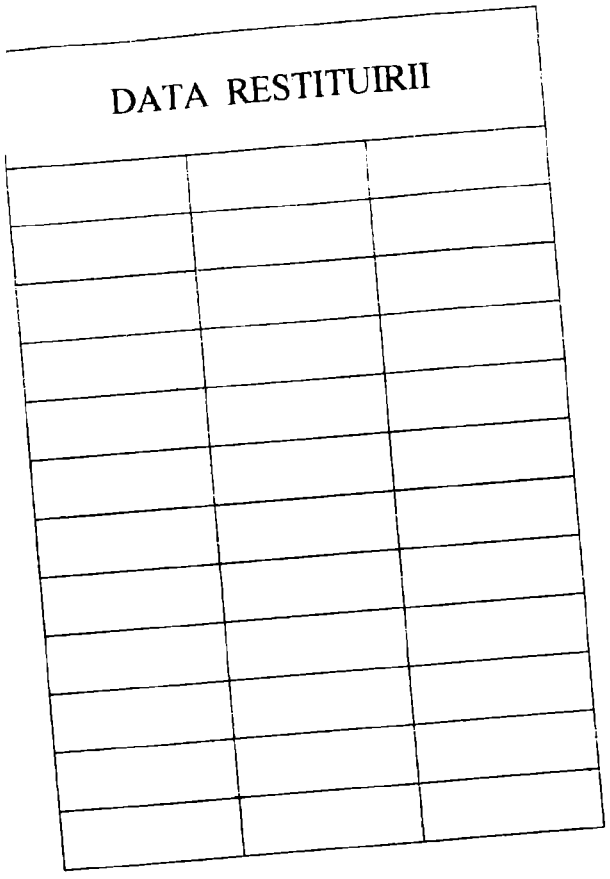
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VERIFICAT
2017

Tiparul s-a executat sub c-da 837/2001 la
Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CU SPIRITU ET ANIMA
Biblioteca
Centrală
Universitar.
CAROL I



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

66000 lei

ISBN: 973-575-572-6

Lei 66000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro